ETH zürich

ETH Library

Über 5-Methyl- und 6-Methyl-Azulen

Doctoral Thesis

Author(s):
Studer, Alfred

Publication date:
1948

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097139

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Über 5-Methyl- und 6-Methyl-Azulen

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Alfred Studer
Dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Basadingen

Referent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner
Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Buchdruckerei Turbenthal, Rob. Furrers Erben 1948

Leer - Vide - Empty

Dem Andenken meiner Eltern

gewidmet

Leer - Vide - Empty

Herrn Prof. Dr. *L. Ruzicka* und Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner*, unter deren Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sei an dieser Stelle nochmals herzlich gedankt

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 9

Konstitution und Farbe der Azulene

A. Allgemeines 10
B. Der Einfluß von Alkylsubstituenten auf das Spektrum der Azulene 11

Herstellungsmethoden für Azulenkohlenwasserstoffe

A. Herstellung von Azulenen aus Cyclopenteno-cycloheptanon-(4) 16
B. Ringerweiterungen von Indanen 17
a) Die Diazoessigester-Synthese 17
b) Die Ringerweiterung von Hydrindan-Derivaten nach Demjanow 19
c) Ringerweiterung an Hydrindanonen mit Diazomethan 22
C. Herstellung von Azulenen aus Cyclopentan-dicarbonsäuren 22
D. Herstellung von Azulenen aus Cycloheptan-dicarbonsäuren 23

Eigene Arbeiten 25
A. Synthese des 5-Methyl-azulens 26
B. Synthese des 6-Methyl-azulens 33

Experimenteller Teil 37
A. Herstellung von 5-Methyl-azulen 37
B. Herstellung von 6-Methyl-azulen 53
C. Die Dehydrierung 63

Zusammenfassung 65

Literaturverzeichnis 67

Leer - Vide - Empty

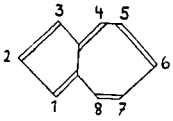
Einleitung

Mit dem Namen Azulene werden heute die Derivate des Bicyclo-(0,3,5)-decapentaens bezeichnet. Das Interesse, welches die Chemie der Erforschung dieser Körper entgegenbringt, ist wohl größtenteils auf ihre auffallende, intensiv violette bis blaue Farbe zurückzuführen. Die Ähnlichkeit des Farbtones mancher Azulene mit demjenigen von Kupfersalzlösungen (1) führte in früheren Zeiten, als die Konstitution dieser Verbindungen noch unbekannt war, zur Vermutung, daß die Farbe mancher ätherischer Öle auf die Anwesenheit von Kupferverbindungen zurückzuführen sei. Später, das heißt nachdem die Flüchtigkeit dieser Farbstoffe bekannt geworden war, nahm man an, daß der Farbeffekt durch Dimerisierung einer relativ niedrigmolekularen Verbindung hervorgerufen werde (2).

Die Isolierung und Reindarstellung eines Azulens gelang erstmals *Sherndal* (3). Er identifizierte das Azulen aus Cubebenöl als Kohlenwasserstoff der einfachen Bruttoformel $C_{15}H_{18}$. Durch die Kenntnis der Zusammensetzung dieses Farbstoffes war die Verwandtschaft der Azulene mit den Sesquiterpenen wahrscheinlich gemacht.

Ruzicka, Rudolf und *Haagen-Smit* (4) isolierten im Jahre 1925 neben den rein blauen Vertretern dieser Farbstoffklasse, Cham- und S-Guaj-azulen, noch violettstichige wie Se-Guaj-azulen und Elem-azulen. Alle diese Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$ und besitzen sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften.

Im Laufe der Erforschung der Azulene wurden verschiedene hypothetische Konstitutionsformeln aufgestellt (1). Durch die Arbeiten der letzten Jahre konnte einwandfrei bewiesen werden, daß in den natürlichen Azulenen Alkylderivate des Bicyclo-(0,3,5)-decapentaens (I) vorliegen[5,13,15,16].



I

Die damit erworbenen Kenntnisse über den strukturellen Aufbau der Azulene ermöglichte nun erst die Diskussion über die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution in dieser Körperklasse.

Konstitution und Farbe der Azulene

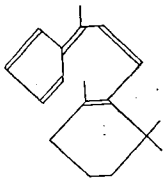
A. Allgemeines

Die Tatsache, daß eine Verbindung von der Formel I, ein System von 5 konjugierten Doppelbindungen, eine derart langwellige Lichtabsorption aufweist, ist überraschend. Nach den Ausführungen von *Plattner* (65) können die optischen Eigenschaften des Azulens mit der neueren, von *Pfeiffer*, *Dilthey* und *Wizinger* entwickelten Farbtheorie ebenso wenig erklärt werden wie mit der klassischen Anschauung von *Witt*.

Vergleiche mit bekannten farbigen Kohlenwasserstoffen, deren Farbe ausschließlich auf die Anwesenheit von C=C Doppelbindungen zurückzuführen ist, zeigen, daß die im Azulen vorliegende Gruppierung das weitaus Wirksamste der bekannten chromophoren Systeme darstellt. So genügt bei einem unverzweigten aliphatischen Polyen eine fortlaufende Konjugation von 5 Doppelbindungen, wie wir sie beim Dodekapentaen-(2,4,6,8,10) antreffen, noch nicht, um eine Absorption im sichtbaren Spektralbereich zu erreichen, sondern erst sein folgendes Vinyloges weist eine citronengelbe Farbe auf (7). Die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten der Diphenylpolyene läßt voraussagen, daß bei dieser Verbindungsklasse eine fortlaufende Konjugation von fast 20 Doppelbindungen notwendig wäre, um die erste Absorptionsbande bis in das Gebiet von 7000 *Å* vorrücken zu lassen (8).

Fulvene mit 5 konjugierten Doppelbindungen, wie sie zum Beispiel durch Kondensation von Cyclopentadien mit β-Jonon (9) (II) oder mit Pseudojonon (10) erhalten werden, haben erst eine

rotorange Farbe. Diese Verbindungen besitzen einen Fünfring und eine analog gekreuzte Konjugation, wie wir sie bei den Azulenen finden. Formal ausgedrückt bewirkt also der Ringschluß zu Azulenderivaten eine Farbvertiefung von ungefähr 2000 *Å*.



II

Naheliegender ist der Vergleich des Azulens mit dem isomeren Naphtalin. Wie jenes zeigt auch dieses 5 auf 2 orthokondensierte Ringe verteilte Doppelbindungen. Beim Naphtalin liegt aber die erste stärkere Absorption erst bei 3100 bis 3200 *Å*, also noch weit im ultravioletten Gebiet.

Da wir es hier mit einem völlig neuartigen System zu tun haben, ist es wohl verständlich, daß die Lichtabsorption desselben nicht mit Analogieschlüssen erklärt werden kann.

In neuerer Zeit kat *Sklar* (11), unter Verwendung des von *Slater* und *Pauling* angegebenen Näherungsverfahrens, die langwellige Absorption einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe berechnet. Für das Azulen erhielt er dabei den Wert 6900 *Å* (gefunden 7000 *Å*). Diese recht gute Übereinstimmung mit dem spektroskopisch ermittelten Wert läßt vermuten, daß diese Art der Berechnung die Verhältnisse im wesentlichen richtig wiedergibt.

B. Der Einfluß von Alkyl-Substituenten auf das Spektrum der Azulene

Wie an zahlreichen natürlichen und synthetischen Azulenen beobachtet worden ist, wird die Farbe des Grundkörpers durch Einführung von Alkyl-Substituenten verändert. Die Resultate der spektrographischen Messungen deuten darauf hin, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie man sie bei der Substitution von Benzol und Naphtalin kennen gelernt hat (12).

Eine systematische Untersuchung wurde erst durch die Synthese von Azulenen wohldefinierter Konstitution ermöglicht. Die

dabei zu Tage geförderten Gesetzmäßigkeiten können als wichtige Hilfsmittel bei der Aufklärung der Konstitution von noch unbekannten Azulenen verwendet werden.

Da bis jetzt die deutlichsten Unterschiede im sichtbaren Gebiet des Spektrums gefunden wurden, beschränkt sich unsere Betrachtung auf diesen Teil des Spektrums.

Wohl die wichtigste Phase in der Erforschung der Azulene ist mit der Synthese von sämtlichen möglichen Monomethyl-Derivaten mit dieser Arbeit abgeschlossen worden. Denn erst die Kenntnis des Spektrums dieser Produkte gibt uns das Mittel in die Hand, die den einzelnen Substitutionsstellen zukommenden Effekte bei den Polyalkyl-azulenen abzuschätzen. Außer denjenigen des 5-Isopropyl-azulens, bei dem noch einige Zweifel herrschen, können die spektroskopischen Daten aller in der Tabelle I angeführten Produkte als gesichert gelten.

Als Resultat seiner Untersuchungen hat *Plattner* (6) folgende Regel aufgestellt:

Bei alkylierten Azulenen hängt die Art *) der Lichtabsorption in erster Linie von der Stellung des Alkylrestes im Kern und erst in ganz untergeordnetem Maße von der Größe desselben ab (Tab. I).

Diese spektroskopischen Untersuchungen ermöglichten die Einteilung der Azulene in drei Gruppen. Die einzelnen Spektralgruppen unterscheiden sich durch die verschiedene Verteilung der Intensitäten und durch die Größe der Differenz zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Absorptionsbanden.

Die Merkmale der ersten Gruppe (Fig. I) sind die mittlere Wellenzahldifferenz von 730 (± 20) cm^{-1} und die alternierenden Intensitätsmaxima innerhalb des gleichen Spektrums. Stets sind die erste, dritte, fünfte und eventuell die siebente Bande, in visuellem Vergleich mit den unmittelbar benachbarten Absorptionsbanden, die relativ Stärksten. Die Spektren aller in dieser Gruppe zusammengefaßten Verbindungen unterscheiden sich nur durch eine mehr oder weniger starke Verschiebung der ersten Absorptionsbande und damit des Gesamtbildes. Die meisten bis jetzt bekannten Azulene konnten in dieser Gruppe vereinigt werden.

Die zweite Gruppe (Fig. II) umfaßt die in 2-Stellung substituierten Azulene. Diese Substitution verändert das Spektrum

*) Unter «Art» ist hier die Verteilung der Absorptionsbanden über das sichtbare Spektrum verstanden.

des Grundkörpers in einer sehr charakteristischen Weise. Das Spektrum des 2-Methyl-azulens ist sehr bandenreich und weist bei einer unregelmäßigen Verteilung der Intensitäten eine ziemlich konstante Wellenzahldifferenz von im Mittel 300 cm^{-1} auf. Die Spektren des 2-Äthyl-, 2-n-Propyl- und 2-Isopropyl-azulenes stimmen in jeder Hinsicht mit dem des 2-Methyl-azulens überein, nur scheint beim letzteren zwischen der ersten und der zweiten eine Bande zu fehlen (Wellenzahldifferenz 560 cm^{-1}). Beim Vetiv- und beim Se-Guaj-azulen tritt neben der für die betreffenden Substitutionen erwartete Verschiebung von + 700—800 cm^{-1} bzw. + 200 cm^{-1} noch eine Auslöschung der schwachen Banden ein, sodaß nur noch wenige flaue, den stärksten des 2-Methyl-azulens entsprechende Absorptionsbanden übrigbleiben.

In der dritten Gruppe wurden vorläufig 2 Verbindungen, das 5-Methyl-azulen und das 1,2-Dimethyl-azulen, vereinigt (Fig. III). Auf Grund der Größe und der Regelmäßigkeit der Differenz zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Banden, könnte besonders das Erstere gut der ersten Gruppe zugeteilt werden. Wegen der anders gearteten Verteilung der Intensitäten sah man aber vorläufig von einer definitiven Klassifizierung ab. Beim 5-Methyl-azulen folgen auf je eine relativ starke zwei relativ schwächere Banden, während beim 1,2-Dimethyl-azulen die Absorptionsbanden in Richtung der kleineren Wellenlängen paarweise abklingen. Die Ähnlichkeit, welche das Spektrum des 1,2-Dimethyl-azulens merkwürdigerweise mit demjenigen des 5-Methyl-azulens besitzt, kann beim gegenwärtigen Stand der Kenntnisse nicht erklärt werden. Eine eingehende Diskussion des Spektrums des 5-Methyl-azulens erfolgt bei der Beschreibung der eigenen Arbeit.

Die Genauigkeit der Resultate, welche bei der Ausmessung mit dem Löwe-Schumm'schen Gitterspektrographen erhalten werden, ist wegen den vorhandenen Fehlerquellen beschränkt. Die Absorptionsbanden sind mehr oder weniger breit und nicht immer scharf, sodaß die Einstellung des Fadenkreuzes auf die Bandenmitte, besonders in den beiden Grenzzonen des sichtbaren Gebietes, einige Schwierigkeit bereitet und individuell verschieden sein kann. Die schärfsten Banden erhält man natürlich, wenn mit einer möglichst starken Lichtquelle und einer kleinen Spaltöffnung gearbeitet wird. Bei der Regulierung der Blende muß allerdings darauf geachtet werden, daß die schwachen Absorptionsstellen, besonders im

Tabelle I: *Monoalkylierte Azulene*

	1-Methyl-azulen				4-Methyl-azulen				5-Methyl-azulen				6-Methyl-azulen				5-Isopropyl-azulen			
	λ	ν		$\Delta\nu$	λ	ν		$\Delta\nu$	λ	ν		$\Delta\nu$	λ	ν		$\Delta\nu$	λ	ν		$\Delta\nu$
1	738	13550	f		680	14710	f		716	13990	f		672	14880	f		700	14290	f	
2	705	14180	m	630	645	15500	s	790	679	14720	m	730	639	15650	m	770	663	15080	m	790
3	669	14950	f	770	618	16180	ff	630	646	15480	m	760	610	16390	f	740	633	15800	f	720
4	638	15670	m	720	591	16920	m	740	617	16210	f	730	582	17180	m	790	603	16580	m	780
5	607	16470	f	800	568	17610	f	690	590	16950	m	740	560	17860	f	680	577	17330	f	750
6	582	17180	s	710	545	18350	s	740	567	17640	m	690	537	18620	m	760	552	18120	s	790
7	558	17920	s	740	525	19050	s	700	545	18350	s	710	517	19340	s	720	532	18800	s	680
8	537	18620	s	700	507	19720	s	670	524	19080	ss	730	497	20120	ss	780				
9									505	19800	ss	720								

	2-Methyl-azulen				2-Aethyl-azulen				2-n-Propyl-azulen				2-Isopropyl-azulen			
1	676	14790	f		676	14790	f		677	14770	f		677	14770	f	
2					661	15130	s	340	664	15060	m	290	664	15060	s	290
3	650	15380	m	590	651	15360	m	230	651	15360	m	300	651	15360	s	300
4	634	15770	s	390	637	15700	m	340	637	15700	m	340	637	15700	s	340
5	623	16050	s	280	625	16000	m	300	625	16000	m	300	624	16020	m	320
6	613	16310	f	260	614	16290	f	290	614	16290	f	290	614	16290	ff	270
7	601	16640	s	330	602	16610	s	320	603	16580	s	290	603	16580	s	290
8	592	16890	m	250	591	16920	m	310	592	16890	s	310	592	16890	s	310
9	579	17270	m	380	580	17240	m	320	581	17210	s	320	581	17210	s	320
10	570	17540	f	270	570	17540	f	300	570	17540	f	330	570	17540	f	330
11	561	17820	m	280	562	17790	f	250	562	17790	f	350	562	17790	f	250
12	551	18150	s	330	551	18150	s	360	551	18150	s	360	552	18120	ss	330
13	543	18420	s	270	542	18450	s	300	542	18450	s	300	543	18420	ss	300
14	533	18760	s	340	534	18720	s	270	533	18760	s	310	534	18720	ss	300
15	525	19050	s	290	524	19100	s	380					525	19050	ss	330
16	518	19300	s	250												

Fig. I: *Erste Spektral-Gruppe*

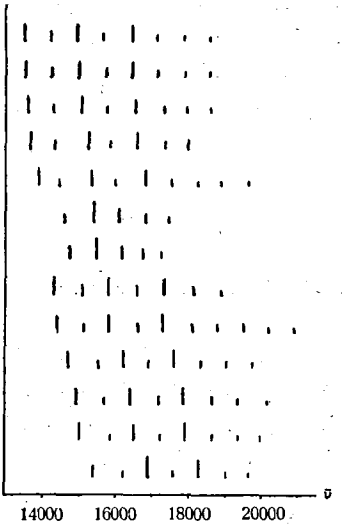


Fig. II:

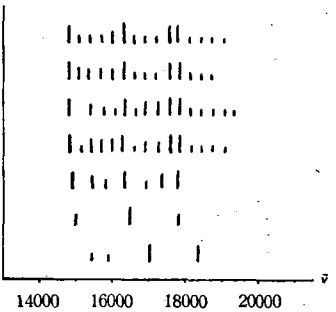
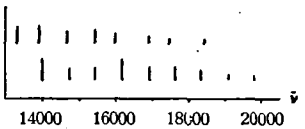


Fig. III: *Dritte Spektral-Gruppe*



*) Bei den meisten von Wagner-Jauregg angegebenen Spektren fehlt die erste Bande. Tatsächlich ist es in diesem Gebiet oft schwierig zu entscheiden, ob man es mit einer Absorptionsbande zu tun hat, oder ob die Verdunkelung des Gesichtsfeldes durch die fallende Empfindlichkeit des Auges für diese langwelligen Strahlen bedingt ist.

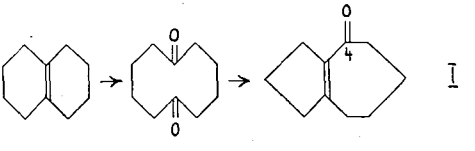
blauen Bereich des Spektrums, nicht verschwinden. Beim Vergleich verschiedener Ergebnisse haben wir einen individuellen Meßfehler von 2—5 mμ gefunden. Die Schätzung der Intensitäten erfolgt relativ. Da unsere Augen für rot-gelb bedeutend empfindlicher sind als für blau, entsprechen die von uns geschätzten relativen Intensitäten nicht der Wirklichkeit.

Herstellungsmethoden für Azulenkohlenwasserstoffe

Für die Beurteilung der eben beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Lichtabsorption und der Substitution in der Azulenreihe ist die Kenntnis aller möglichen Monosubstitutionsprodukte von grundlegender Bedeutung. Dieser Umstand veranlaßte *Plattner*, diese Körper zu synthetisieren. In einer vor längerer Zeit begonnenen Versuchsreihe wurden das 1-Methyl- (13), 2-Methyl- (13), 4-Methyl- (5) und das 5-Methyl-azulen (14) synthetisch hergestellt. Das letzte noch mögliche Monomethyl-Derivat, das 6-Methyl-azulen, ließ sich nach keiner der bis anhin für Azulensynthesen verwendeten Methoden bequem darstellen, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

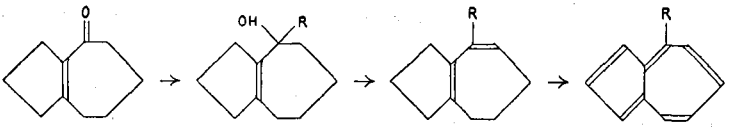
A. Herstellung von Azulenen aus Cyclopenteno-cycloheptanon-(4) (I)

Dieses bicyclische Keton, aus welchem neben dem Grundkohlenwasserstoff auch in 4-Stellung substituierte Azulene hergestellt wurden, haben *Hückel* und *Schnitzspahn* (18) auf die folgende Weise aus dem $\triangle^{9,10}$ Oktalin synthetisiert:

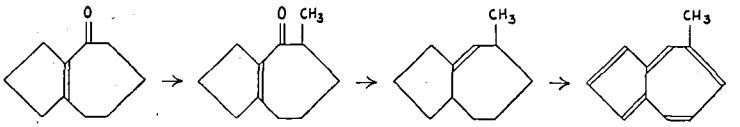


I

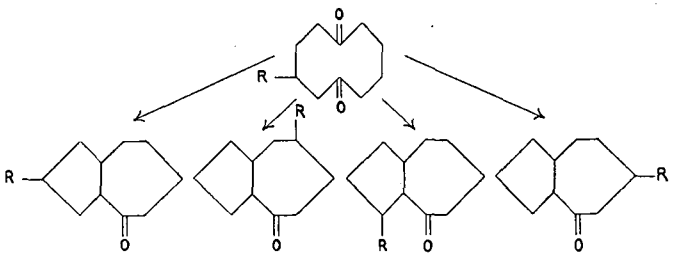
Pfau und Plattner (5) haben daraus durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden, Wasserabspaltung und Dehydrierung als erste ein Azulen auf synthetischem Wege hergestellt.



Wie aus dem nachfolgenden Formelschema ersichtlich ist, hätte das Cyclopenteno-cycloheptanon-(4) (I) auch als Ausgangsmaterial für die Synthese des 5-Methyl-azulens dienen können:



Die Übertragung dieser Methode auf alkylierte $\triangle^{9,10}$ Oktaline müßte zu polysubstituierten Azulenen führen. Die Herstellung der Oktaline könnte über die 9-Oxy-dekaline (19) erfolgen. Eine andere Herstellungsmöglichkeit bestände vielleicht in der partiellen Hydierung von alkylierten Naphtalinen mit Calcium-hexamin (19). Die Konstitution der auf diese Weise hergestellten Azulene wäre aber nicht mehr gesichert, da der Ringschluß des Cyclodecandions in all den Fällen nicht mehr einheitlich verlaufen muß, in welchem mehr als eine den Ketogruppen benachbarte CH_2-Gruppe vorhanden ist:

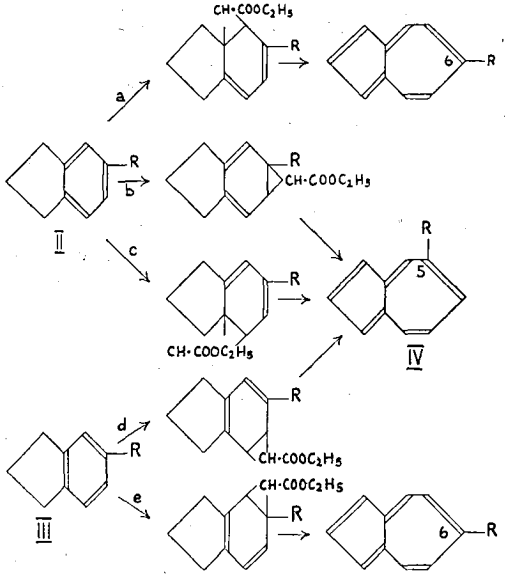


B. Ringerweiterung von Indanen

a) Die Diazoessigester-Synthese

Diese zweite Methode, welche die Synthese einer ganzen Reihe von Mono- und polysubstituierten Azulenen ermöglichte, beruht auf der bekannten Ringerweiterung des Benzolkerns mit Diazoessigester nach *Buchner* (20). Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf

substituierte Indane zeigt es sich, daß die Ringerweiterung zum Azulengerüst nicht eindeutig verlaufen muß. Nach den Erfahrungen von *Buchner* und Mitarbeitern (21) ist bei substituierten Benzolen die Anlagerung des Diazoessigesters an die Kohlenstoffatome ohne Substituenten begünstigt. Demnach liefert diese Methode bei denjenigen Indanen unzweifelhafte Ergebnisse, welche am Benzolkern entweder gar nicht, oder dann nur an den C-Atomen 4 und 7 substituiert sind. Betrachten wir dagegen, unter Berücksichtigung der beiden möglichen *Kékulé'schen* Formen II und III, die verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten von Diazoessigester an ein in 5-Stellung substituiertes Indan, so erhalten wir folgendes Reaktionsschema:



Bei diesen 5 verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten fällt eine Beurteilung des Reaktionsverlaufes schwer, umso mehr, als man weder weiß, ob für die Reaktion des substituierten Indans mit Diazoessigester die gleiche Verteilung der Doppelbindungen, wie sie *Mills* und *Nixon* (22) für das Indan bestimmten (II), maßgebend sein wird, noch den Einfluß der sterischen Hinderung durch Alkylgruppen genau abschätzen kann.

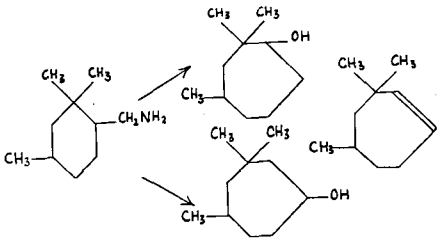
Das Resultat der von *Plattner* und *Roniger* (14) durchgeführten Synthese scheint ihre Annahme über den Ort der Anlagerung

des Diazoessigesters zu bestätigen. Sie erachten von der Formel II ausgehend einen Reaktionsverlauf nach Schema b und von der Formel III ausgehend einen solchen nach Schema d am wahrscheinlichsten. Das von ihnen erhaltene Azulen wurde für einheitlich gehalten, und für seine Konstitution kam in erster Linie diejenige des 5-Methyl-azulens (IV) in Betracht. Für eine solche Annahme spricht ebenfalls sein optisches Verhalten. Vergleicht man die Veränderung, welche durch eine zusätzliche Substitution in Stellung 7 beim Spektrum des 1,4-Dimethyl-azulens [6, 23, 24] eintritt, mit demjenigen Effekt, welcher durch eine einfache Methylierung des Azulens in 5 bei diesem hervorgerufen wird, so sieht man, daß die Verschiebungen der Wellenzahlen nicht nur richtungsmäßig, sondern auch der Größenordnung nach gut übereinstimmen. Das 1,4,7-Trimethyl-azulen zeigt gegenüber dem 1,4-Dimethyl-azulen eine Änderung der Wellenzahl um —340 cm^{-1} und das 5-Methyl-azulen gegenüber dem Grundkörper eine solche von —360 cm^{-1}.

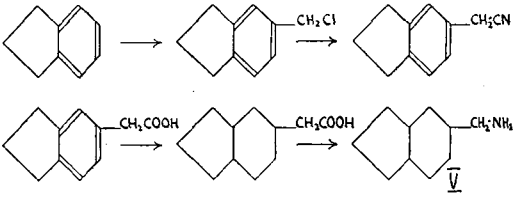
b) Die Ringerweiterung von Hydrindan-Derivaten nach Demjanow (25)

Wegen der großen Bedeutung der Absorptionsspektren für die Konstitutionsaufklärung der natürlichen Azulene war es wichtig, die Lichtabsorption des 6-Methyl-azulens kennen zu lernen. Dieser Umstand veranlaßte *Arnold*, den Versuch zu unternehmen, dieses noch fehlende monosubstituierte Produkt auf neuem Wege zu synthetisieren. Aussichtsreich schien ihm die Ringerweiterung durch Desaminierung passend substituierter cyclischer Basen, wie sie von *Demjanow*, *Wallach* (26) und genauer von *Ruzicka* und *Brugger* (27) untersucht und beschrieben wurde.

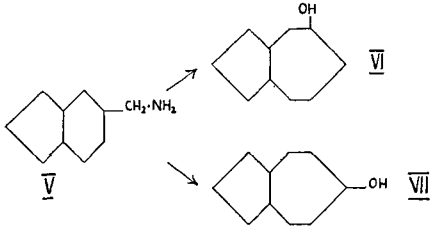
Für diese Azulensynthese kam die Ringerweiterung am substituierten 6-Ring des Indans in Betracht. Bei der Formulierung dieser Reaktion sieht man, daß auch hier die Ringerweiterung nicht eindeutig verlaufen muß. So erhielt *Barbier* (28) bei der Desaminierung von 1,1,3-Trimethyl-6-aminomethyl-cyclohexan neben dem 1,1,3-Trimethyl-cyclohepten ein Gemisch von 2 sich durch die Stellung der Oxy-Gruppe unterscheidenden isomeren Cycloheptanole:



Arnold verwendete nun für seine Azulensynthese das 5-Aminomethyl-hydrindan (V), welches er vom Indan ausgehend synthetisierte. Die Chlormethylierung dieses letztern liefert fast ausschließlich 5-Chlormethyl-indan (29), das durch Behandlung mit Kaliumcyanid in das 5-Cyanomethyl-indan übergeführt werden kann. Der daraus durch saure Verseifung und nachfolgende Veresterung gewonnene Äthylester der Indanessigsäure-(5) wurde durch Hydrierung mit Platinoxyd in Eisessig in die Hexahydro-Verbindung übergeführt und die durch Verseifung daraus gewonnene freie Säure mittels Stickstoffwasserstoffsäure nach *Österlin* (30) zum 5-Aminomethyl-hydrindan abgebaut:



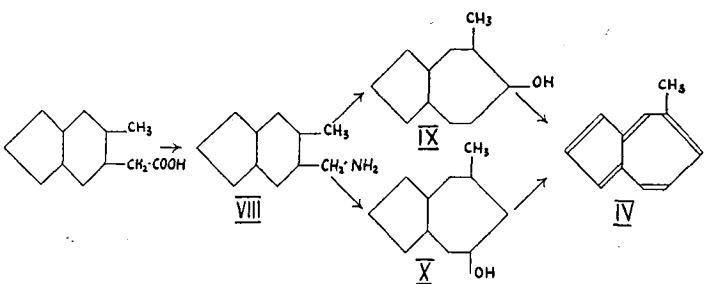
Ähnlich wie bei *Barbier* könnte die Desaminierung der Base V 2 stellungsisomere Alkohole VI und VII liefern, welche dann als Ausgangsprodukte für die Synthese von 5- bzw. 6-Methyl-azulen dienen würden:



Arnold erhielt neben Bicyclo-(0,3,5)-decen als Hauptprodukt ein Gemisch von 2 stereoisomeren Alkoholen, die bei der Oxydation mit Chromsäure eine Ketonfraktion lieferten, deren Semicarbazone durch Kristallisation in ein bei 184 ° und ein bei 164 ° *) schmelzendes aufgetrennt werden konnten.

Da aus beiden Ketonen die gleiche von ihm als 6-Methyl-azulen beschriebene Verbindung erhalten wurde, kann die Annahme, daß sich die beiden Ketone nicht durch die Lage der Keto-Gruppe, sondern in der Art der Verknüpfung des 5-Ringes mit dem 7-Ring unterscheiden, als gesichert betrachtet werden.

Zur Abklärung des Reaktionsverlaufes bei der von *Plattner* und *Roniger* (14) angewendeten Diazoessigester-Methode hat nun *Arnold* eine eindeutige Synthese für das 5-Methyl-azulen durchgeführt. Er bediente sich dabei des 5-Methyl-6-aminomethyl-hydrindans (VIII), welches er auf dem eben beschriebenen Wege aus 5-Methyl-6-chlormethyl-indan gewann. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch die Oxydation der daraus erhaltenen (5-Methyl-indanyl-(6))-essigsäure bewiesen; er erhielt dabei Pyromellithsäure. Bei der Behandlung der Base VIII mit salpetriger Säure hat man auch hier die Möglichkeit eines uneinheitlichen Verlaufes der Ringerweiterung, aber die beiden Bicyclo-(0,3,5)-decanole IX und X, die dabei entstehen können, müssen nach der Abspaltung von Wasser und der anschließenden Dehydrierung 5-Methyl-azulen (IV) liefern:



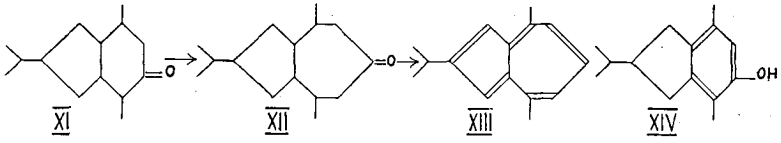
Ein Vergleich dieses 5-Methyl-azulens mit einem nach der Methode von *Plattner* und *Roniger* hergestellten Produkt, ließ auf völlige Identität der beiden Verbindungen schließen.

---

*) Dieses Semicarbazon konnte von uns in das Semicarbazon mit dem Schmelzpunkt 184 ° und in ein bei 151 ° schmelzendes aufgetrennt werden.

c) Ringerweiterung an Hydrindanonen mit Diazomethan

Coats und *Cook* (37) haben für die von ihnen beschriebene Synthese des Vetiv-azulens, das substituierte Hydrindanon XI als Ausgangsprodukt verwendet. Die Ringerweiterung zum Tetrahydrovetivon (XII) führten die beiden Autoren mit Diazomethan nach der von *Mosettig* und *Burger* (38) beschriebenen Methode durch. Die Reindarstellung des Ketons XII gelang ihnen nicht, jedoch erhielten sie bei der Dehydrierung des Reaktionsproduktes, wenn auch in sehr geringer Menge, Vetiv-azulen (XIII). Als Hauptprodukt der Dehydrierung isolierten sie 4,7-Dimethyl-2-isopropyl-indanol-(5) (XIV), was darauf hindeutet, daß die Umsetzung des Hydrindanons mit Diazomethan nur sehr unvollständig erfolgte *):



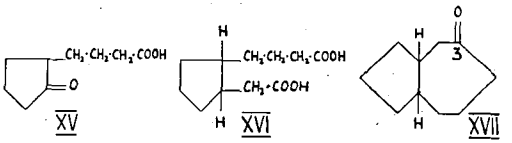
C. Herstellung von Azulenen aus Cyclopentan-dicarbonsäuren

Nach Abschluß unserer eigenen in gleicher Richtung durchgeführten Versuche haben wir durch persönliche Mitteilung von *F. Sorm* erfahren, daß er in Zusammenarbeit mit *J. Fajkos* (31) vor kurzem das 5-Methyl- sowie das 6-Methyl-azulen auf eindeutigem Wege durch Anbau eines 7-Ringes an einen 5-Ring hergestellt hat.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 5-Methyl-azulens diente den beiden tschechischen Autoren die von *Bachmann* und *Struve* (32) beschriebene Cyclopentanon-(2)-1-buttersäure (XV). Durch Kondensation des Esters dieser Säure mit Kaliumcyanessigester erhält man den ω-Carbäthoxy-propyl-cyclopendyliden-cyanessigsäure-äthylester, welcher hydriert und mit konz. Salzsäure verseift die für den Ringschluß zum Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) (XVII) benötigte Cyclopentan-1-essigsäure-2-buttersäure (XVI) liefert. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von *Linstead* und

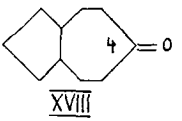
*) Die gleiche Beobachtung haben auch wir bei unsern Ringerweiterungsversuchen mit Diazomethan an Hydrindanon-(5) gemacht (vgl. eigene Arbeit, Seite 26).

Meade (33) wurde dieser Dicarbonsäure die cis-Konfiguration zugeschrieben:



Der Ringschluß zum Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) wurde durch Erhitzen der Säure XVI in Anwesenheit von Ferrum-reductum und kleinen Mengen kristallisierten Bariumhydroxyds erreicht. Das in sehr guter Ausbeute entstandene Keton lieferte nach der Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid, Wasserabspaltung und Dehydrierung mit Schwefel ein 5-Methyl-azulen, dessen Eigenschaften im Zusammenhang mit der eigenen Arbeit besprochen werden.

Ebenfalls auf dem gleichen Prinzip beruhend, haben *Sorm* und *Fajkos* das 6-Methyl-azulen auf eindeutigem Wege hergestellt. Als Ausgangsmaterial haben sie das cis- und das trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) (XVIII), welche sie durch Cyclisierung der cis-Cyclopentan-1,2-dipropionsäure bzw. ihrer stereoisomeren Säure erhielten, verwendet:

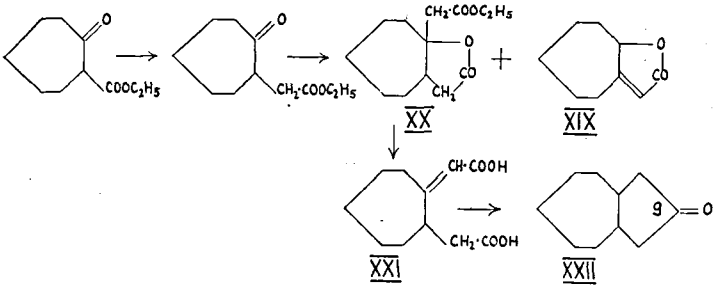


Da wir das cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4), ohne Kenntnis dieser tschechischen Arbeit, in analoger Weise hergestellt haben, gehen wir bei der Besprechung unserer eigenen Synthese eingehender auf die von *Sorm* und *Fajkos* erzielten Resultate ein.

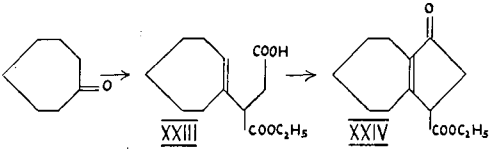
D. Herstellung von Azulenen aus Cycloheptan-dicarbonsäure

Als Modellversuch für die Synthese von polysubstituierten Azulenen, haben *Plattner* und Mitarbeiter (34) das 2-Äthyl- und das 2-n-Propyl-azulen durch Anbau eines 5-Ringes an einen 7-Ring hergestellt. Sie sind dabei vom Cycloheptanon-1-carbonsäure-äthylester ausgegangen und haben diesen mit Bromessigester in die Cy-

cloheptanon-2-essigsäure übergeführt. Die Umsetzung dieses Ketons mit Bromessigester und Zink nach *Reformatzky* lieferte neben dem Enol-Lacton (XIX) den Lactonester (XX) als Hauptprodukt. Die ungesättigte Dicarbonsäure XXI wurde durch Verseifen aus dem Lactonester gewonnen. Die Pyrolyse der hydrierten Dicarbonsäure führte zum gewünschten Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(9):



Nach einem ähnlichen Prinzip, aber unter Verwendung einer bedeutend einfacheren, von *Johnson* und Mitarbeitern (35) ausgearbeiteten Methode, haben *Plattner* und *Büchi* (36) das 1-Methylazulen synthetisiert. In Anwesenheit von tert. Kaliumbutylat kondensierten sie Cycloheptanon mit Bernsteinsäure-äthylester und erhielten Cycloheptyl-bernsteinsäure-monoäthylester (XXIII). Durch Erhitzen dieses Produktes mit Eisessig, Acetanhydrid und Zinkchlorid bildet sich der für die Azulensynthese verwendbare bicyclische, ungesättigte Ketoester XXIV:



Auch auf diesem Wege wäre die Synthese von mehrfach substituierten Azulenen denkbar; über den Verlauf des Ringschlusses kann hier jedoch keine sichere Voraussage mehr gemacht werden.

Eigene Arbeiten

Der von *Arnold* (17), allerdings mit Vorbehalt, als 6-Methyl-azulen beschriebene, aus 5-Aminomethyl-hydrindan hergestellte Körper zeigt mit dem seinerzeit von *Plattner* und *Roniger* (14) synthetisierten und als 5-Methyl-azulen bezeichneten Produkt in physikalischer Hinsicht eine derart weitgehende Übereinstimmung, daß, unter Brücksichtigung der von *Plattner* gefundenen Gesetzmäßigkeiten (6) über die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Substitution, auf Gleichheit der beiden Verbindungen geschlossen werden muß.

Bei der Zuweisung der Konstitution an das 5-Methyl-azulen hatte man (14) sich auf folgende Argumente gestützt:

a) Aus 5-Methyl-indan wurde ein einheitliches Azulen erhalten.
b) Die zusätzliche Substitution in Stellung 7 ruft beim 1,4-Dimethyl-azulen den gleichen Effekt hervor wie die Substitution des Azulens in Stellung 5 gegenüber dem Grundkörper. Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum des 4,8-Dimethyl-6-isopropylazulens im Vergleich mit dem 4,8-Dimethyl-azulen eine Verschiebung der Absorptionsbanden ins kurzwelligere Gebiet (39).

Die Konstitution des 5-Methyl-azulens ist aber weder durch die Synthese (14), welche wie schon erwähnt nicht eindeutig verlaufen muß, noch durch einen Abbau (die Oxydation würde auch in diesem Falle nur kleine, nicht charakteristische Spaltstücke liefern) bewiesen worden.

Beim Vergleich des 6-Methyl-azulens von *Arnold* mit dem 5-Methyl-azulen von *Plattner* und *Roniger* findet man, daß die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich in Bezug auf die Lage und auf die Verteilung der Intensitäten völlig übereinstimmen. Nach den Erfahrungen, die bis jetzt gemacht wurden, müßte das Absorptionsspektrum des in 6-Stellung substituierten Azulens gegenüber dem Grundkörper eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen (Aufhellung), das heißt einen analogen Effekt *) aufweisen, wie er bei der zusätzlichen Substitution in Stellung 6 beim 4,8-Dimethyl-azulen auftritt.

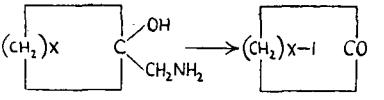
*) Dieser erwartete Effekt ist dann tatsächlich beim richtigen 6-Methyl-azulen aufgetreten (vgl. Seite 31).

Beide Azulene wurden als tief blaue, bei 0 ° erstarrende Flüssigkeiten beschrieben. Gemäß der Regel, welche besagt, daß die symmetrische Verbindung den höheren Schmelzpunkt aufweist, wäre, in Analogie mit dem in 2-Stellung substituierten Azulen, ein bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiertes 6-Methyl-azulen zu erwarten.

Der Vergleich der Schmelzpunkte und der Mischschmelzpunkte (17) der Trinitrobenzolate und der Pikrate deutet ebenfalls auf Identität der beiden Azulene hin. Die Schmelzpunktsdifferenz von 5—6 ° beim Trinitrobenzolat und von 2 ° beim Pikrat kann, da diese Verbindungen leicht zersetzlich sind, von einer verschiedenen Bestimmungstechnik oder dann von einer Verunreinigung herrühren.

A. Synthese des 5-Methyl-azulens

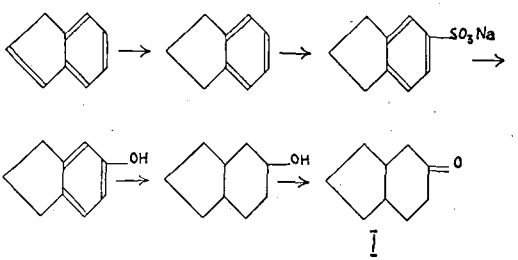
Diese Gründe veranlaßten uns, die Synthese des *Arnold'schen* 6-Methyl-azulens zu wiederholen. Bei der Nacharbeitung schien es jedoch zweckmäßiger, die Ringerweiterung am Oxy-aminomethyl-hydrindan statt am Aminomethyl-hydrindan vorzunehmen. Diese von *Tiffeneau* und Mitarbeitern (40) ausgearbeitete Methode der Ringerweiterung von Aminomethyl-cyclanolen mittels salpetriger Säure hat gegenüber der *Demjanow'schen* Ringerweiterung den Vorteil, daß man dabei, abgesehen von der bedeutend besseren Ausbeute, direkt das Keton erhält:



Das von uns als Ausgangsmaterial für die Herstellung des 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindans benötigte Hydrindanon-(5) (I) stellten wir nach einer schon bekannten Methode aus Indan her.

Indan wurde mit Wasserstoff in Anwesenheit von *Raney*-Nikkel hydriert. Dieses lieferte bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure (41) bei gewöhnlicher Temperatur Indan-5-sulfonsäure und daneben in untergeordneter Menge Indan-4-sulfonsäure. Die Trennung der beiden Verbindungen erfolgte durch Kristallisation

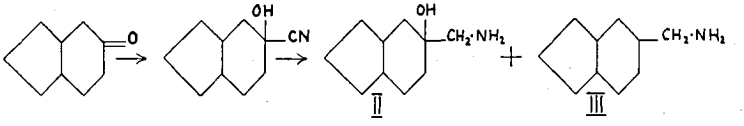
ihrer Natriumsalze, wobei das sehr leicht lösliche indan-4-sulfonsaure Natrium in der Mutterlauge verblieb. Aus der Alkalischmelze des indan-5-sulfonsauren Natriums wurde das reine 5-Oxy-indan (42) in einer Ausbeute von 60—75 % erhalten. Die Hydrierung zum 5-Oxy-hydrindan erfolgte nicht, wie bis anhin, mit Platinkontakten (43), sondern der bedeutend besseren Ausbeute wegen mit *Raney*-Nickel (44). Diese Methode hat gegenüber den von *Hückel* durchgeführten Hydrierungen den Nachteil, daß man sterisch weniger einheitliche Produkte bekommt, und zwar scheint der Anteil der cis- und der trans-Verbindung, wie der spätere Verlauf der Synthese zeigt, ungefähr gleich zu sein. Aus dem Gemisch wurde nach der Umsetzung mit Phenylsocyanat ein bei 118 ° schmelzendes Phenylurethan isoliert, dessen Analysenwerte auf die Bruttoformel des 5-Oxy-hydrindans stimmten. Die Oxydation dieses Alkohols mit Chromsäure führte zum Hydrindanon-(5) *):



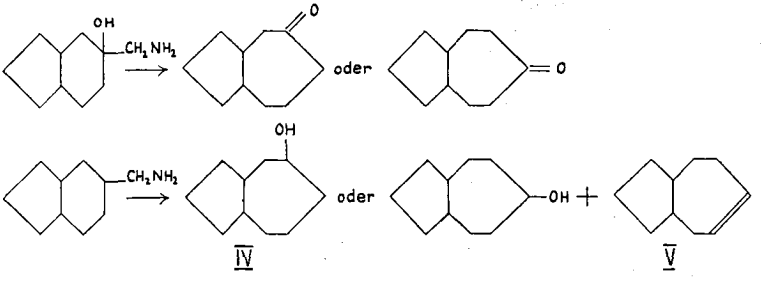
An das, durch die Destillation über Borsäure von den Alkoholen befreite Hydriandanon-(5) wurde bei 0 ° Blausäure angelagert (45) und das rohe, vollständig vom Äther befreite Cyanhydrin in Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure mit Platinoxyd hydriert. Die Trennung der basischen Hydrierungsprodukte erfolgte durch Destillation im Vakuum. Man erhielt neben dem gewünschten 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan (II) noch das von *Arnold* hergestellte 5-Aminomethyl-hydrindan (III) in wechselndem Verhältnis, das erste jedoch immer im Überschuß. Der weniger als 5 % betragende Rückstand bestand aus einem Kodensationsprodukt, aus welchem nach salzsaurer Hydrolyse 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan isoliert

*) Ein Versuch, das Keton-Gemisch durch fraktionierte Kristallisation der Semicarbazone (Smp. des Semicarbazons 186—187 °) aufzutrennen, brachte keine Resultate. Im Hinblick auf die Endstufe sind die sterischen Verhältnisse aber nicht von Bedeutung.

werden konnte. Die Analyse dieses Körpers stimmte auf die Bruttoformel $C_{20}H_{31}ON$ (über die mögliche Konstitution dieser Verbindung vergleiche den analogen Fall bei der Arbeit von *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Wild* (45)). Der bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes isolierte Neutralteil wurde als Hydrindanon-(5) identifiziert und betrug etwa 5 % des eingesetzten Ketons. Eine Hydrierung der Ketogruppe konnte bei keinem Versuche festgestellt werden:



Die Desaminierung der Basen II und III wurde mittels Natriumnitrit in Eisessig durchgeführt. Es zeigte sich dabei, daß sich das Oxy-amin viel leichter zersetzt als die Aminomethyl-Verbindung. Beim ersteren beginnt die Reaktion schon in der Kälte unter starker Erwärmung und heftiger Stickstoffentwicklung, während die Base III erst beim Erwärmen reagiert. Das 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan liefert neben wenig verharzten Produkten in über 90 %iger Ausbeute Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3), während die Desaminierung der Aminomethyl-Verbindung neben dem ringerweiterten cyclischen Alkohol IV *) (Ausbeute ca. 60 %) noch 15 % Bicyclo-(0,3,5)-decen (V) ergab:



Wie das Formelschema zeigt, ist es möglich, daß man je nach dem Ort des Eintritts der CH_2-Gruppe Verbindungen mit der funktionellen Gruppe in Stellung 3 oder 4 erhält. Die fraktionierte Kri-

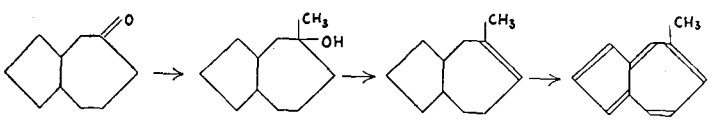
*) Die Oxydation dieses Alkohols gab das gleiche Ketongemisch, wie es durch Desaminierung aus dem Oxy-amin erhalten wurde.

stallisation der Semicarbazone ergab zunächst 3 verschieden schmelzende Produkte:

Smp. 184 °: perlmutterartig glänzende Schuppen
Smp. 164 °: perlmutterartig glänzende Schuppen
Smp. 151 °: farblose Kristallwarzen.

Man beabsichtigte nun, die Konstitution dieser verschiedenen Ketone durch den Abbau ihrer Dibenzalverbindungen mit Ozon aufzuklären, wobei bekannte Cyclopentan-dicarbonsäuren entstehen müßten. Sämtliche Kondensationsversuche von Benzaldehid mit Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) ergaben jedoch keine kristallisierten Produkte, sowohl bei der Verwendung von Salzsäure-Gas (46) als auch mit Natriumhydroxyd (47) als Kondensationsmittel. Ein mit Hydrindanon-(5) unternommener Modellversuch lieferte bei der alkalischen Kondensation eine bis anhin noch nicht beschriebene Dibenzalverbindung in guter Ausbeute.

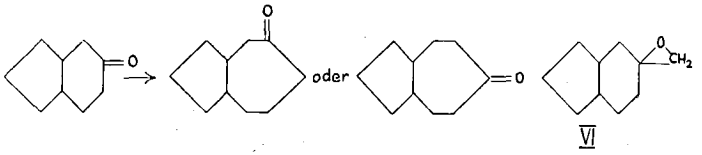
Jedes der 3 durch Zersetzung mit Oxalsäure aus den entsprechenden Semicarbazonen erhaltenen Ketone wurde nun für sich mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt, aus den entstandenen Carbinolen mit Kaliumbisulfat Wasser abgespaltet und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit 20 %iger Palladiumkohle dehydriert:



Wie weiter unten gezeigt wird, sind die auf diesem Wege erhaltenen Azulene identisch und als 5-Methyl-azulen anzusprechen. Dieser Befund ließ vermuten, daß sich 2 Ketone nur durch die Art der Verknüpfung der beiden Ringe voneinander unterscheiden und das dritte aus einem Gemisch aus diesen beiden bestehen muß. Tatsächlich ließ sich das bei 164 ° schmelzende und von *Arnold* als rein beschriebene Semicarbazon durch eine erneute Kristallisation nach dem Dreieckschema auftrennen. Man erhielt daraus die beiden schon isolierten Semicarbazone vom Schmelzpunkt 184 ° bzw. 151 °. Aus analogen Gründen wie *Arnold* (17) haben wir dem Keton (Smp. 184 °) die cis- und dem andern (Smp. 151 °) die trans-Konfiguration zugeschrieben. Was die Lage der Ketogruppe anbetrifft, waren wir geneigt, ihr die Stellung 5 zuzuschreiben. Wie

später ein Vergleich mit dem von *Sorm* *) auf eindeutigem Wege hergestellten Keton zeigte, hat unser bei 184 ° schmelzendes Semicarbazon tatsächlich die Konstitution des cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanons-(3).

Die Schwierigkeiten, auf welche wir anfänglich bei der Hydrierung des Cyanhydrins stießen, veranlaßten uns, Ringerweiterungsversuche mit Diazomethan nach der Vorschrift von *Arndt* und *Eistert* (49) zu versuchen.



Auch in diesem Falle war nicht vorauszusehen, in welcher Richtung die Reaktion verlaufen würde. Wie die Versuche zeigten, scheint hier der Eintritt der CH_2-Gruppe ebenfalls einheitlich in der Richtung zu verlaufen, daß Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) gebildet wird. Die Ausbeuten an ringerweiterten Produkten waren unbefriedigend; man erhielt:

ca. 40 % Ausgangsmaterial
ca. 45 % Äthylenoxyd (VI)
ca. 15 % ringerweiterte Produkte.

Die Trennung des Reaktionsgemisches erfolgte, nach vorheriger Spaltung des Äthylenoxyds mit 0,5 %iger Schwefelsäure, durch fraktionierte Destillation über Borsäure. Die Fraktion der entstandenen Homologen des Hydranons fällte man mit Semicarbazid. Die Kristallisation der erhaltenen Semicarbazone nach dem Dreieckschema gestattete die Isolierung der folgenden Produkte:

---

*) Die Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Semicarbazons von *Sorm* (204 °) und dem unsrigen (184 °) ist, wegen der Zersetzlichkeit dieser Derivate, auf die Art der Bestimmung zurückzuführen. Wir haben zur Bestimmung die im evacuierten Röhrchen sich befindliche Substanz 10 ° unterhalb der vorbestimmten Schmelztemperatur in den Block eingeführt und um 1 ° pro Minute bis zum Schmelzen der Substanz aufgeheizt. Bei der Ermittlung des Schmelzpunktes durch die Bestimmung der Schmelzdauer (Zersetzungsdauer), das heißt derjenigen Temperatur, bei welcher die Schmelzzeit konstant bleibt, haben auch wir einen Schmelzpunkt von 203 ° gefunden. Unser Präparat gab mit demjenigen von *Sorm* keine Schmelzpunktsdepression. Für die Durchführung der Mischprobe möchte ich an dieser Stelle Herrn *Sorm* meinen besten Dank aussprechen.

ca. 85 % trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3), Smp. 151 °
ca. 5 % cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3), Smp. 184 °
ca. 15 % Bicyclo-(0,3,6)-undecanon, Smp. 184 °

Das cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) und das Bicyclo-(0,3,6)-undecanon kristallisieren in ähnlichen perlmutterartig glänzenden Schuppen, zeigen aber eine Schmelzpunktsdepression von ungefähr 10 °; ihre Verschiedenheit wurde durch die Mikroanalyse ebenfalls festgestellt.

Da für diese Reaktion das gleiche cis-trans-Isomerengemisch (etwa 1 : 1) wie für die Cyanhydrinsynthese verwendet wurde, ist es interessant zu sehen, daß das trans-Hydrindanon-(5) für die Anlagerung von Diazomethan, im Sinne einer Ringerweiterung, vor der cis-Konfiguration bevorzugt zu sein scheint. Bei der Bildung der Äthylenoxyd-Verbindung liegen die Verhältnisse möglicherweise umgekehrt.

Die drei Monomethyl-azulene, welche wir aus den bei der Ringerweiterung am 5-Oxy-5-aminomethyl- bzw. am 5-Aminomethyl-hydrindan gewonnenen Ketonen (Smp. der Semicarbazone 184 °, 151 ° und 164 °) hergestellt haben, wurden mit dem *Löwe-Schumm'schen* Gitterspektrographen untersucht. Ihre Absorptionsspektren stimmten völlig überein und zeigten das gleiche Bild wie das 5-Methyl-azulen von *Plattner* und *Roniger*. Eine Untersuchung der Lichtabsorption im ultravioletten Licht führte zu demselben Resultat. Auch die Schmelzpunkte der Trinitrobenzolate und der Pikrate dieser 3 Azulene ließen auf die Gleichheit der Verbindungen schließen und waren den von *Arnold* publizierten gleich, also etwas tiefer als bei den entsprechenden von *Plattner* und *Roniger* beschriebenen Derivaten.

Alle bis jetzt als 5-Methyl-azulen bezeichneten Verbindungen wurden als intensiv blau gefärbte, bei 0 ° erstarrende Flüssigkeiten geschildert. Im Gegensatz dazu erhielt *Sorm* bei seiner eindeutig verlaufenen Synthese ein bei 27 ° schmelzendes 5-Methyl-azulen. In Ermangelung eines Spektrographen konnte er leider keine Angaben über die Art der Lichtabsorption seines Produktes machen. Den kristallinen Zustand seiner Verbindung als Kriterium für dessen Reinheit benutzend, spricht er die Vermutung aus, daß die bisher synthetisierten 5-Methyl-azulene eine gewisse Menge 4-Methyl-azulen enthalten. Diese Annahme würde tatsächlich das spektro-

skopische Verhalten unseres 5-Methyl-azulens gut erklären. Bringt man nämlich vom Spektrum des 5-Methyl-azulens die auf vielleicht vorhandenes 4-Methyl-azulen zurückzuführende Absorption in Abzug, so erhält man auch für das 5-Methyl-azulen die in der ersten Spektralgruppe übliche Verteilung der Intensitäten. Wenn die Chlormethylierung des Indans nicht 100 %ig zu Gunsten der 5-Stellung verläuft, das heißt, wenn noch ein wenig 4-Methyl-indan gebildet wird, wäre das Entstehen eines solchen Gemisches bei der Diazoessigester-Synthese zu erwarten. Der von *Arnold* und von uns eingeschlagene Weg würde jedoch für das Auftreten einer solchen Stellungsinsomerie eine, wohl bei der Dehydrierung zustande kommende, teilweise Wanderung der Methylgruppe von der Stellung 5 nach der Stellung 4 verlangen.

Unsere Produkte waren immer flüssig. Die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe haben wir nicht, wie *Sorm* und *Arnold*, bei 220 ° mit Schwefel, sondern mit 20 %iger Palladiumkohle bei 340 bis 360 ° durchgeführt. Bei der Wiederholung der Dehydrierung mit Schwefel bei 220 ° *) mit Material, das aus der Dehydrierung mit Palladiumkohle zurückgewonnen wurde, erhielten wir ein teilweise festes Produkt, welches das Spektrum des 5-Methyl-azulens aufwies. Durch Kristallisation aus Hexan bei —80 ° isolierte man daraus eine in Schuppen kristallisierende Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 60 °, bei welcher die erste Absorptionsbande bedeutend schwächer war. Nach einer weiteren Kristallisation stieg der Schmelzpunkt auf 66 °, die erste Absorptionsbande fehlte und man hatte das Spektrum des 6-Methyl-azulens. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß bei der Dehydrierung wohl eine Wanderung der Methylgruppen stattfindet, aber nicht nach 4, sondern nach der Stellung 6. Beim Zutreffen der an Hand unserer Beobachtungen gemachten Folgerungen wären unsere Produkte mit 6-Methyl-azulen verunreinigte 5-Methyl-azulene.

Ähnlich scheint die Sachlage bei dem durch Dehydrierung von 3-Isopropyl-bicyclo-(0,3,5)-decen erhaltenen Isopropyl-azulen zu sein. Das nach der visuellen Methode aufgenommene Absorptionsspektrum dieser Verbindung gleicht eher demjenigen des 6-Methyl-azulens, ist aber diesem gegenüber um —590 cm^{-1} verschoben. Bei

*) Diese Dehydrierungen wurden von *A. Fürst* in unserem Laboratorium durchgeführt.

der Betrachtung der mit dem Glasspektrographen **) aufgenommenen Absorptionskurve ergibt sich eher eine Analogie zum 5-Methyl-azulen. Wir können deshalb bei dem von uns erhaltenen Produkt vorläufig nicht entscheiden, ob es sich um das 5-Isopropyl- oder um das 6-Isopropyl-azulen handelt.

B. Synthese des 6-Methyl-azulens

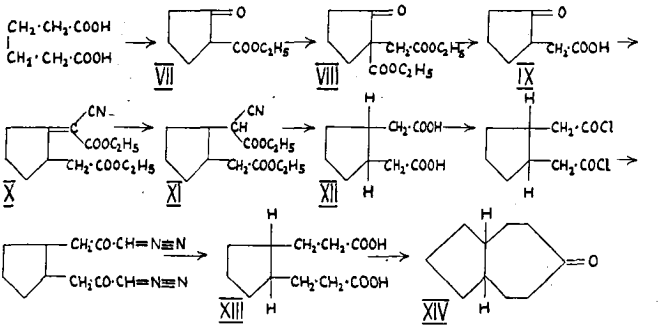
Unserer eigentlichen Aufgabe, der Herstellung des 6-Methylazulens, folgend, haben wir das für diesen Zweck in Betracht kommende Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) auf eindeutigem Wege synthetisiert. Wir verfuhren dabei unabhängig und ohne Kenntnis ihrer Publikation nach dem gleichen Reaktionsschema wie die beiden tschechischen Autoren.

Als Ausgangsprodukt für die Herstellung der cis-Cyclo-pentandipropionsäure-(1,2) (XIII) diente die nach den Angaben von *Linstead* und *Meade* (51) aus Cyclopentanon-carbonsäure-äthylester (VII) gewonnene cis-Cyclopentan-diessigsäure (XII).

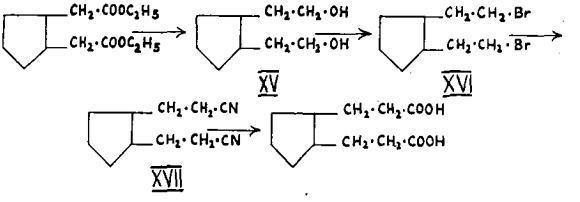
Die Kondensation des Adipinsäure-äthylesters nach *Dieckmann* lieferte den Cyclopentanon-carbonsäure-äthylester (VII, dessen Natriumverbindung durch Umsetzung mit Bromessigester die Verbindung VIII ergab, aus welcher durch Verseifen und Decarboxylieren mit konz. Salzsäure die Cyclopentanon-essigsäure (IX) erhalten wurde. Den Äthylester dieser Ketosäure kondensierten wir, zum Unterschied von den englischen Autoren, nach einer neueren Vorschrift (52) in Benzol mit Piperidinacetat als Kondensationsmittel. Aus dem nach der Destillation erstarrten Kondensationsprodukt konnte durch Umkristallisation die in langen weißen Fäden kristallisierende Verbindung X vom Schmelzpunkt 53 ° isoliert werden. Die extracyclische Lage der Doppelbindung dieses Körpers wurde durch das U. V. Spektrum bewiesen (max. 242 mμ, log ε 4,28). Für den weiteren Aufbau des Cyclopentyliden-cyanoessigsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylesters (X) verwendeten wir das aus der Kondensation gewonnene rohe Destillationsprodukt. Die Hydrierung der Doppelbindung erfolgte mit Platin in Feinsprit. Die Verseifung

**) Genaue, mit dem Glasspektrographen an verschiedenen Azulenen durchgeführte Untersuchungen sind von *E. Heilbronner* in seiner Promotionsarbeit (E.T.H. 1947) beschrieben worden.

und Decarboxylierung der Dihydroverbindung XI mit konz. Salzsäure ergab die cis-Cyclopentan-diessigsäure (XII) in befriedigender Ausbeute. Unter Anwendung der Methode von *Arndt* und *Eistert*, welche die Überführung eines Diazoketons in eine homologe Säure erlaubt, stellte man daraus die cis-Cyclopentan-dipropionsäure-(1,2) (XIII) her (53):

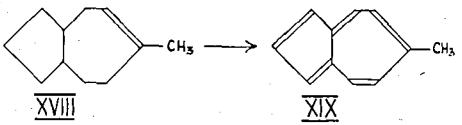


Anfänglich haben wir den Cyclopentan-diessigsäure-diäthylester nach der Methode von *Bouveault-Blanc* zum cis-1,2-Dioxyläthyl-cyclopentan (XV) reduziert. Diese Verbindung beabsichtigten wir über ihr Dibromid (XVI) in das Cyclopentan-dipropionsäuredinitril (XVII) überzuführen, aus welchem man dann durch Verseifen bequem zur Cyclopentan-dipropionsäure-(1,2) hätte gelangen können (50). Diese Synthese wurde, der schlechten Ausbeuten wegen, schon nach der ersten Stufe abgebrochen:



Die Ringschlußversuche an der Cyclopentan-dipropionsäure, nach der von *Linstead* und *Meade* (51) beschriebenen Methode mit Bariumhydroxyd als Katalysator, waren erfolglos. Befriedigender verlief die thermische Zersetzung des Thoriumsalzes (54); die Ausbeuten an reinen cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) betrug 30—40 %. Die besten Resultate zeitigte die trockene Destillation des Cersalzes,

wenn die Zersetzung bei 340—360 °, also 40—60 ° über der Temperatur, bei welcher die Reaktion einsetzt, durchgeführt wurde. Auf diese Weise konnte das cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) (XIV) in bis zu 65 %iger Ausbeute erhalten werden. Eine Mischprobe seines bei 184 ° schmelzenden Semicarbazons mit demjenigen des cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) ergab eine Schmelzpunktsdepression von ungefähr 30 °. Nach der Einführung der Methylgruppe nach *Grignard* und der Wasserabspaltung wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff XVIII mit 20 %iger Palladiumkohle dehydriert:



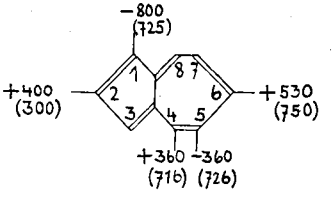
In Übereinstimmung mit *Sorm* und *Fajkos* fanden wir für das auf diese Art erhaltene 6-Methyl-azulen (XIX) einen Schmelzpunkt von 83 ° und das Trinitrobenzolat denjenigen von 141 °. Das analysierte Pikrat schmolz bei 125 °, also 12 ° tiefer als das von den beiden tschechischen Autoren beschriebene *). Der Mischschmelzpunkt unseres Trinitrobenzolates mit den von *Plattner* und *Roniger* hergestellten Präparaten von 5-Methyl-azulen zeigte eine Depression von 10 °; zum gleichen Resultat führte auch die entsprechende Prüfung des 5-Methyl-azulens aus Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3).

Schon die violette Farbe des kristallinen 6-Methyl-azulens, die derjenigen des 2-Methyl-azulens gleicht, deutet auf die von uns gemachte Annahme hin, daß die Substitution in 6-Stellung einen farbaufhellenden Effekt haben werde. Die spektroskopische Untersuchung in Hexan-Lösung bewies die Richtigkeit dieser Ansicht. Vergleicht man die Verschiebung der Absorptionsbanden, die beim Übergang von 4,8-Dimethyl- zum 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen eintritt, mit derjeniagen, welche die Einführung einer Methylgruppe in Stellung 6 beim Grundkörper zur Folge hat, so sieht man, daß in beiden Fällen eine Farbaufhellung stattfindet. Im ersten Falle beträgt die Bandenverschiebung +330 cm^{-1} und beim Übergang des Azulens zum 6-Methyl-azulen +580 cm^{-1}. Die Erscheinung, daß eine zusätzliche Substitution einen geringeren Einfluß auf das Spektrum ausübt als eine erste, wurde schon früher beobachtet (6).

*) *Sorm* und *Fajkos* konnten ihr Pikrat nicht analysieren; sie beschrieben es als sehr unbeständig.

In Bezug auf die Anzahl der Banden, ihre Abstände und die Verteilung der Intensitäten gehört das 6-Methyl-azulen in die erste der drei von *Plattner* (6) definierten Spektralgruppen.

Betrachten wir nun die Spektren sämtlicher Monomethylazulene, so fällt sofort die Regelmäßigkeit der Absorption in Bezug auf die Wellenzahldifferenzen zwischen den einzelnen Banden sowie der Verteilung der Intensitäten auf. Die Wellenzahldifferenzen sind, ausgenommen bei den in 2-Stellung substituierten Monoalkylazulenen (300 cm^{-1}), bei allen Monomethyl-azulenen von der gleichen Größenordnung (716—750 cm^{-1}). Während die Anzahl der sichtbaren Banden beim 1-, 4-, 5- und 6-Methyl-azulen 8—9 beträgt, findet man bei 2-Monoalkyl-azulenen deren 14—15. Sehr eigentümlich ist die durch die Substitution verursachte Verschiebung des Absorptionsbildes gegenüber demjenigen des Grundkörpers. Diese wird fortlaufend nach größeren bzw. nach kleineren Wellenzahlen verschoben:



Verschiebung der ersten Bande gegenüber dem Grundkörper (ν)

( ) Wellenzahldifferenzen

Experimenteller Teil

A. Herstellung von 5-Methylazulenen

Sulfurierung des Indans (41)

Zu 110 g Indan wurden unter kräftigem Rühren 110 ccm reine konz. Schwefelsäure (d = 1,8) während 3 Stunden zugetropft. Bis zur vollständigen Zugabe der Schwefelsäure erfolgte Wasserkühlung, dann rührte man noch 10 Stunden bei Zimmertemperatur weiter. Man erhielt so eine orange gefärbte Emulsion, welche vorsichtig mit 200 ccm Wasser versetzt sich stark erwärmte und in einen Scheidetrichter gebracht, sich sofort in zwei klare Schichten schied. Die obere Schicht bestand aus Indan und die untere grüne Schicht enthielt die Sulfonsäuren, welche noch heiß abgetrennt werden müssen, da sonst das Ganze zu einem weißen Kristallbrei erstarrt. Die Lösung der Sulfonsäuren, welche man mit dem gleichen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzte, läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag (perlmutterfarbene Plättchen) ab und wäscht mit Kochsalzlösung nach. Zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure löst man das erhaltene Produkt in heißem Wasser, erhitzt zum Sieden und versetzt so lange mit einer gesättigten Bariumhydroxydlösung, bis kein Bariumsulfat mehr ausfällt; hierauf scheidet man noch, durch Zugabe von wässriger Sodalösung, das überschüssige Barium aus. Nach dem Erkalten wird die Lösung vom ausgefällten Bariumsulfat und Bariumcarbonat befreit, das Filtrat mit der berechneten Menge Soda versetzt und so weit eingeengt, bis die Ausscheidung von Kristallen einsetzt. Man erhielt 151 g Indan-5-sulfonsaures-natrium.

Das Amid der Indan-5-sulfonsäure schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 131—132 ° (Lit. 41 134,5 °); zur Analyse wurde das Produkt einen Tag lang im Hochvakuum bei 50 ° getrocknet.

3,697 mg Subst. gaben 7,378 mg CO_2 und 1,808 mg H_2O

$C_9H_{11}O_2NS$ Ber. C 54,80 H 5,62 %

Gef. C 54,47 H 5,48 %

Amid der Indan-4-sulfonsäure: Die bei der Kristallisation des Natriumsalzes der Indan-5-sulfonsäure erhaltene Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, mit 50 ccm absolu-

tem Benzol und 40 g Phosphorpentachlorid versetzt und während 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Hierauf befreite man vom Benzol, gab Eiswasser hinzu und zog mit Äther aus. Es wurden 29 g Indan-4-sulfonsäurechlorid erhalten, wovon man eine Probe mit konz. Ammoniak ins Amid überführte. Zur Analyse wurde das Präparat mehrmals aus Wasser umkristallisiert und während 2 Tagen bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet. Smp. 88—89 °.

3,832 mg Subst. gaben 7,711 mg CO_2 und 1,914 mg H_2O

$C_9H_{11}O_2NS$ Ber. C 54,80 H 5,62 %
Gef. C 54,91 H 5,60 %

5-Oxy-indan (42):

151 g bei 90 ° im Vakuum getrocknetes indan-5-sulfonsaures Natrium wurden unter kräftigem Rühren ziemlich rasch in eine 280 ° heiße Schmelze von 550 g Ätzkali und 2 g Ferrosulfat in einen Kupferschmelzkessel gegeben. Nach vollendeter Zugabe des Natriumsalzes wurde während ungefähr ¾ Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt, darauf das Reaktionsgemisch rasch abgekühlt, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst, die dunkelbraun gefärbte Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Phenol wurde durch Ätherextraktion aus dem Destillat gewonnen und im Vakuum destilliert. Es konnten 66,5 g 5-Oxy-indan mit einem Smp. von 50 bis 51 ° erhalten werden. Sdp. 127 ° (14 mm).

3,790 mg Subst. gaben 11,217 mg CO_2 und 2,563 mg H_2O

$C_9H_{10}O$ Ber. C 80,56 H 7,51 %
Gef. C 80,77 H 7,57 %

Das p-Nitrobenzoat schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 131 °; zur Analyse wurde das Präparat einen Tag lang im Hochvakuum bei 50 ° getrocknet.

3,935 mg Subst. gaben 9,788 mg CO_2 und 1,641 mg H_2O

$C_{16}H_{13}O_4N$ Ber. C 67,84 H 4,63 %
Gef. C 67,88 H 4,66 %

Hydrierung des 5-Oxy-indans (44):

66,5 g 5-Oxy-indan wurden mit 10 g *Raney*-Nickel in wenig Feinsprit während 30 Stunden im Schüttelautoklaven bei 150—170 ° und 150 Atm. hydriert. Das Reaktionsprodukt wird vom Äthanol

befreit und durch Vakuumdestillation im *Vigreux*-Kolben fraktioniert:

1. Frakt. 90—106 ° 0,6 g mit Tetranitromethan keine Färbung
2. Frakt. 106 ° 61,0 g mit Tetranitromethan keine Färbung
3. Frakt. 106—108 ° 4,1 g mit Tetranitromethan schwache Gelbfärbung

3,621 mg Subst. gaben 10,169 mg CO_2 und 3,820 mg H_2O

$C_9H_{16}O$	Ber.	C 77,09	H 11,50 %
	Gef.	C 76,63	H 11,80 %

Das Phenylurethan wurde 4 Mal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und schmolz bei 118 °; zur Analyse wurde es einen Tag lang im Hochvakuum bei 50 ° getrocknet.

3,751 mg Subst. gaben 10,156 mg CO_2 und 2,694 mg H_2O

$C_{16}H_{21}O_2N$	Ber.	C 74,10	H 8,16 %
	Gef.	C 73,89	H 8,04 %

Oxydation des 5-Oxy-hydrindans (42):

Zu 61,5 g 5-Oxy-hydrindan in 60 ccm Eisessig wurden 40 g Chromsäure, in 40 ccm Wasser und 40 ccm Eisesig gelöst, unter kräftigem Rühren bei 50 ° zugetropft und eine Stunde weitergerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit konz. wässriger Natronlauge schwach alkalisch gemacht, das Keton mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Äther ausgezogen und der Extrakt im Vakuum destilliert. Man erhielt 57,5 g Hydrindanon-(5) mit einem Siedepunkt von 103 ° bei 14 mm.

Die Titration des Ketons mit einer Hydroxylamin-chlorhydratlösung zeigte, daß das erhaltene Oxydationsprodukt zu 95 % aus Hydrindanon-(5) bestand (55).

Reinigung des Ketons: 57 g des destillierten Oxydationsproduktes wurden mit 3 g Borsäure in einem *Claison*-Kolben während einer Stunde auf 100 ° erhitzt. Nach der Entfernung des sich gebildeten Wassers mit ein wenig Benzol, destillierte man das vom Alkohol befreite Hydrindanon-(5) im Vakuum. Sdp. 92 ° (11 mm). Die Ausbeute betrug 54,2 g Hydrindanon-(5).

3,764 mg Subst. gaben 10,784 mg CO_2 und 3,422 mg H_2O

$C_9H_{14}O$	Ber.	C 78,21	H 10,21 %
	Gef.	C 78,19	H 10,17 %

Das Hydrindanon-(5) konnte durch fraktionierte Kristallisation des Semicarbazons nicht in die cis- und die trans-Form aufgetrennt werden.

Das Semicarbazon des Hydrindanon-(5) schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 136—137 °; zur Analyse wurde das Präparat 2 Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,693 mg Subst. gaben 8,565 mg CO_2 und 2,944 mg H_2O
2,151 mg Subst. gaben 0,427 ccm N_2 (21 °, 716 mm)

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber.	C 61,51	H 8,78	N 21,52 %
	Gef.	C 61,62	H 8,70	N 21,72 %

Benzylidenverbindung des Hydrindanon-(5) (47): 600 mg Hydrindanon-(5) wurden zu einem Gemisch von 970 mg frisch destilliertem Benzaldehyd und 50 mg Ätznatron in 2 ccm absolutem Methanol gegeben. Unter Erwärmung färbte sich das Reaktionsgemisch sofort orange und schied sich in 2 Schichten. Nach eintägigem Stehen entfernte man den überschüssigen Benzaldehyd mit Wasserdampf, extrahierte den Rückstand mit Äther und kristallisierte die erhaltene Dibenzalverbindung aus Äther-Petroläther um. Zur Analyse wurden die intensiv orangefarbenen, bei 100 ° schmelzenden Kristalle 2 Tage im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 12,173 mg CO_2 und 2,432 mg H_2O

$C_{23}H_{22}O$	Ber.	C 87,86	H 7,05 %
	Gef.	C 87,70	H 7,18 %

Umsetzung von Hydrindanon-(5) mit Diazomethan aus Nitrosomethylharnstoff (38, 49):

Ein Gemisch von 10 g Hydrindanon-(5), 20 ccm Methanol und 8,5 g 50 %ige wässrige Kalilauge wurden unter kräftigem Rühren während 5 Stunden und bei 0 ° portionenweise mit 8,5 g Nitrosomethyl-harnstoff versetzt. Das gelb gefärbte Reaktionsgemisch ließ man gut verschlossen 2 Tage im Eisschrank stehen, goß darnach die nunmehr hellgelbe, diazomethanfreie Lösung in Wasser und zog die Neutralteile mit Äther aus. Der Ätherextrakt wurde zur Aufspaltung der Äthylenoxydverbindung bei Zimmertemperatur während 2 Tagen mit 0,5 %iger Schwefelsäure geschüttelt, die Ätherschicht dann abgetrennt, neutralgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet

und das erhaltene farblose Öl im Vakuum über Borsäure destilliert, wobei 2 Fraktionen erhalten werden konnten:

1. Frakt.	13 mm	93— 98 °	3,76 g	Ausgangsmaterial
2. Frakt.	13 mm	107—109 °	2,37 g	Ringerweiterte Produkte

Zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte wurde jede der beiden Fraktionen in das Semicarbazon übergeführt und diese nach dem Dreieckschema aus Methanol fraktioniert kristallisiert.

Die erste Fraktion bestand aus Ausgangsmaterial, welches eine Spur Bicyclo-(0,3,5)-decanon enthielt.

Aus der zweiten Fraktion konnten die Semicarbazone der folgenden Ketone erhalten werden:

			Smp.	in Methanol
Bicyclo-(0,3,5)-undecanon	0,3	g	184 °	schwer löslich
cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	0,08	g	184 °	schwer löslich
trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	2,6	g	151 °	leicht löslich

Das Semicarbazon des Bicyclo-(0,3,5)-undecanons schmolz bei 184 ° (aus Methanol) und wurde zur Analyse einen Tag lang im Hochvakuum bei 50 ° getrocknet.

3,719 mg Subst. gaben 8,798 mg CO_2 und 3,137 mg H_2O
3,224 mg Subst. gaben 0,530 ccm N_2 (18 °, 731 mm)

$C_{12}H_{21}ON_3$	Ber.	C 64,54	H 9,48	N 18,82 %
	Gef.	C 34,56	H 9,44	N 18,54 %

Das Semicarbazon des cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) wurde in perlmutterfarbenen Schüppchen vom Schmelzpunkt 184 ° (aus Methanol) erhalten. Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum bei 160 ° sublimiert.

3,730 mg Subst. gaben 8,617 mg CO_2 und 3,021 mg H_2O

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber.	C 63,12	H 9,15 %
	Gef.	C 63,04	H 9,06 %

Das Semicarbazon des trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) bildete aus Methanol-Wasser farblose Kristallwarzen vom Schmelzpunkt 151 °. Zur Analyse wurde einen Tag lang im Hochcakuum bei 50 ° getrocknet.

3,642 mg Subst. gaben 8,408 mg CO_2 und 2,955 mg H_2O
1,770 mg Subst. gaben 0,312 ccm N_2 (16 °, 730 mm)

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber.	C 63,12	H 9,15	N 20,08 %
	Gef.	C 63,00	H 9,08	N 20,01 %

Zersetzung des Semicarbazons des trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3): 2,4 g Semicarbazon wurden mit 3 g Oxalsäure und 50 ccm Wasser versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das durch Ausäthern aus dem Destillat gewonnene freie Keton destillierte einheitlich bei 108 ° (11 mm).

3,694 mg Subst. gaben 10,674 mg CO_2 und 3,506 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,60 %
Gef. C 78,86 H 10,62 %

$d_4^{23} = 0{,}9996$; $n_D^{23} = 1{,}4890$; M_D Ber. 43,989 Gef. 43,051

Eine Probe dieses Ketons konnte wieder ins ursprüngliche Semicarbazon übergeführt werden (Smp. 151 °).

Anlagerung von Blausäure an Hydrindanon-(5) (45):

Zu einem Gemisch von 11 g Hydrindanon-(5) in 40 ccm Äther und 20 g Kaliumcyanid in 20 ccm Wasser, ließ man unter kräftigem Rühren bei —5 ° 23 ccm reine konz. Salzsäure zutropfen. Nach Beendigung der 2 Stunden dauernden Salzsäure-Zugabe wurde noch während 4 Stunden bei der gleichen Temperatur weitergerührt, dann verschloß man das Reaktionsgefäß und ließ das Reaktionsgemisch 2 Tage im Eisschrank stehen. Die Ätherschicht wurde dann abgetrennt, 4 Mal mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat gut getrocknet. Die so erhaltene rotbraun gefärbte ätherische Lösung des Cyanhydrins bewahrte man bis zur Weiterverarbeitung im Eisschrank auf.

Hydrierung des Cyanhydrins (45):

Cyanhydrin aus 5,5 g Hydrindanon-(5) wurde durch Evakuieren in der Kälte vollständig vom Äther befreit. Das teilweise erstarrte Produkt löste man in 60 ccm Eisessig, welchem 4,5 ccm reine konz. Salzsäure zugesetzt war. Die Hydrierung erfolgte bei Zimmertemperatur (1/10 Atü) mit 200 mg vorhydriertem Platinoxyd (bei den weiteren Hydrierungen wurde der alte Katalysator mit einem Zusatz von 50 mg frischem Platinoxyd jeweils wieder verwendet). Nach der Aufnahme von 1800 ccm Wasserstoff (theoretisch 1710 ccm, korr.) brach man die Hydrierung ab (ca. 40 Stunden). Die vom Platin abdekantierte Lösung wurde nun im Vakuum bei 50

bis 60 ° vollständig vom Eisessig befreit und in Äther aufgenommen. Durch Extraktion der Ätherlösung mit 2 n Salzsäure schied man die basischen Produkte von dem neutralen Anteil (Hydrindanon-(5)). Die Basen wurden durch Zugabe eines Überschusses an Natronlauge aus der sauren Lösung gefällt, ausgeäthert, die Ätherlösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb ein stark aminartig riechendes Öl, welches bei der Vakuumdestillation im Stickstoffstrom folgende Fraktionen lieferte:

1. Frakt.	14 mm	106—108 °	1,26 g	farbloses Öl
2. Frakt.	14 mm	143 °	3,70 g	zähflüssiges Öl
3. Rückstand			0,30 g	

Die fraktionierten basischen Produkte wurden in Derivate übergeführt und so analysiert.

Die erste Fraktion bestand aus 5-Aminomethyl-hydrindan.

Das Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser bei 153 °; getrocknet wurde es während eines Tages im Hochvakuum (80 °).

3.745 mg Subst. gaben 6,875 mg CO_2 und 1,834 mg H_2O
3,340 mg Subst. gaben 0,443 ccm N_2 (19 °, 724 mm)

$C_{16}H_{22}O_7N_4$	Ber.	C 50,26	H 5,80	N 14,65 %
	Gef.	C 50,10	H 5,48	N 14,78 %

Das Hydrochlorid, hergestellt durch Einleiten von trokkenem Salzsäuregas in die Lösung des Amins in absolutem Äther, schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Äther bei 239—241 °. Zur Analyse wurde das Präparat bei 215 ° im Hochvakuum sublimiert.

3,698 mg Subst. gaben 8,524 mg CO_2 und 3,421 mg H_2O
3,518 mg Subst. gaben 0,226 ccm N_2 (19 °, 727 mm)

$C_{10}H_{23}NCl$	Ber.	C 63,30	H 10,63	N 7,38 %
	Gef.	C 62,91	H 10,35	N 7,18 %

Die zweite Fraktion enthielt das 5-Oxy-5-amino-methyl-hydrindan.

Das Pikrat wurde mehrmals aus Methanol-Wasser umkristallisiert und einen Tag lang im Hochvakuum bei 80 ° getrocknet. Smp. 163—164 °.

4,730 mg Subst. gaben 8,408 mg CO_2 und 2,278 mg H_2O

$C_{16}H_{22}O_8N_4$	Ber.	C 48,24	H 5,57 %
	Gef.	C 48,51	H 5,39 %

Das Hydrochlorid kristallisierte aus Methanol-Äther und schmolz bei 205 °. Zur Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum bei 80 ° getrocknet (10 Stunden).

3,661 mg Subst. gaben 7,800 mg CO_2 und 3,136 mg H_2O

$C_{10}H_{20}ONCl$	Ber.	C 58,38	H 9,80 %
	Gef.	C 58,14	H 9,59 %

Der Destillationsrückstand bestand aus einem basischen, schwach gelb gefärbten, zähflüssigen Öl, welches bei 142—144 ° bei 0,1 mm destillierte und dessen Analyse auf die Formel $C_{20}H_{31}ON$ stimmte.

3,790 mg Subst. gaben 11,034 mg CO_2 und 3,528 mg H_2O

$C_{20}H_{31}ON$	Ber.	C 79,68	H 10,37 %
	Gef.	C 79,45	H 10,42 %

Die Spaltung von 1,8 g dieses Kondensationsproduktes mit 2n Salzsäure ergab 0,96 g 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan.

Aus 90 g Hydrindanon-(5) konnten erhalten werden:

Hydrindanon-(5)	15,50 g
5-Aminomethyl-hydrindan	33,15 g
5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan	44,23 g
Rückstand ($C_{20}H_{31}ON$)	14,00 g

Desaminierung von 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan (45):

6,4 g 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan wurden in 2,7 ccm Eisessig und 35 ccm Wasser gelöst. Zu der klaren, auf 0 ° gebrachten Lösung gab man auf einmal 3,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser, wobei nach kurzem Umschwenken unter starker Erwärmung und stürmischer Stickstoffentwicklung die Desaminierung einsetzte. Durch Kühlung wurde die Reaktionstemperatur bis zum Nachlassen der Stickstoffentwicklung auf ungefähr 30 ° gehalten und dann ließ man das Reaktionsgemisch unter öfterem Umschwenken einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Das sich abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, 4 Mal mit 2 n Salzsäure und 4 Mal mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt, neutral gewaschen, die ätherische Lö-

sung mit Natriumsulfat gut getrocknet und vom Äther abdestilliert. Man erhielt 5,7 g Rohprodukt, aus welchem durch Vakuumdestillation 5 g Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) gewonnen werden konnte. Sdp. 106—113 ° (12 mm).

29,25 g dieses Ketons wurden mit 130 ccm einer methanolischen Lösung von essigsaurem Semicarbazid (1,8 g Semicarbazid in 10 ccm Lösung) versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Das ausgefallene Semicarbazon wurde abgenutscht, mit Methanol und Äther gut gewaschen und getrocknet. Man erhielt 15 g Semicarbazon vom Schmelzpunkt 166 °. Durch Umkristallisieren aus Methanol nach dem Dreieckschema konnten daraus folgende Produkte abgetrennt werden:

	Semicarbazon	
cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	Smp. 184 °	9,8 g
trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	Smp. 151 °	1,9 g
Gemisch	Smp. 164 °	2,1 g

Da aus der Mutterlauge nunmehr ein Öl ausgeschieden werden konnte, wurde dieselbe mit einem Überschuß an Oxalsäure versetzt und das frei gewordene Keton mit Wasserdampf destilliert. Durch Ausäthern erhielt man 19,8 g Extrakt, aus welchem durch Vakuumdestillation 18,1 g Keton gewonnen wurde. Dieses gab man nun in eine heiße, gesättigte Natriumbisulfitlösung (theoretische Menge) und schüttelte während einer halben Stunde. Die erhaltene, gut filtrierbare Bisulfitverbindung wurde abgesaugt und mit Äther gut gewaschen. Aus dem Filtrat entfernte man mit Äther die mit Natriumbisulfit nicht reagierten Anteile. Aus beiden Ätherauszügen konnten 11,1 g Keton zurückgewonnen werden.

Die Bisulfitverbindung gab man zu der mit Äther extrahierten Natriumbisulfitlösung, versetzte bis zur stark alkalischen Reaktion mit 20 %iger Natronlauge und ließ 2 Stunden stehen. Durch Ausäthern dieser Lösung konnten 6,2 g Keton isoliert werden.

Man gab nun zu jeder dieser Ketonfraktionen methanolische Semicarbazid-acetat-Lösung und verfuhr im weitern wie schon beschrieben. Diese Isolierungsmethode wurde so oft auf die nicht kristallisierten Anteile angewendet, bis nur noch 0,5 g eines verharzten Produktes übrig blieb. Alle festen Semicarbazon-Fraktionen wurden vereinigt und nach dem Dreieckschema aus Methanol umkristallisiert; man erhielt:

	Semicarbazon	
cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	Smp. 184 °	5,95 g
trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)	Smp. 151 °	12,37 g
Gemisch	Smp. 164 °	2,55 g

Das Produkt mit dem Schmelzpunkt 164 ° kann durch sehr vorsichtige und langwierige Kristallisation aufgetrennt werden. Es besteht ungefähr zu 80 % aus Semicarbazon vom Schmelzpunkt 184 °.

Desaminierung von 5-Aminomethyl-hydrindan (45)

8,3 g 5-Aminomethyl-hydrindan wurden in 3,4 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser gelöst und auf einmal mit einer konz. wässrigen Lösung von 5 g Natriumnitrit versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die anfangs stürmische Stickstoffentwicklung beendigt. Das erhaltene Reaktionsgemisch nahm man in Äther auf, wusch mit 2 n Salzsäure, mit 2 n Natronlauge und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man 6 g stark kohlenwasserstoffartig riechendes, neutrales Produkt, welches bei der Vakuumdestillation folgende Fraktionen lieferte:

1. Frakt. 12 mm 65— 66 ° 1,1 g
2. Frakt. 12 mm 105—118 ° 4,8 g

Aus den salzsauren Auszügen konnten durch Ausäthern 2 g 5-Aminomethyl-hydrindan zurückgewonnen werden.

Die erste Fraktion der Neutralteile wurde 2 Mal über Natrium destilliert. Die Mikroanalyse und die Molekularrefraktion stimmten auf die Formel eines Bicyclo-(0,3,5)-decens.

3,676 mg Subst. gaben 11,862 mg CO_2 und 3,900 mg H_2O

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,16 H 11,84 %

Gef. C 88,07 H 11,87 %

$d_4^{21} = 0{,}8967$; $n_D^{21} = 1{,}4848$; M_D Ber. 43,51 Gef. 43,43

Die zweite Fraktion bestand aus einem Gemisch von cis- und trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanol-(3), was durch die Oxydation zu den entsprechenden Ketonen bewiesen wurde.

Oxydation von Bicyclo-(0,3,5)-decanol-(3):

Zu einer Lösung von 13,2 g Bicyclo-(0,3,5)-decanol-(3) in 40 ccm Eisessig wurde unter kräftigem Rühren während 3 Stunden bei 40—50 ° eine Lösung von 7,5 g Chromsäure in 20 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig getropft. Nach beendigter Chromsäure-Zugabe setzte man das Rühren noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur fort, versetzte dann das Reaktionsprodukt mit 20 %iger Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und destillierte mit Wasserdampf. Aus dem Destillat konnten durch Ausäthern 10,2 g neutrale, ketonartig riechende Produkte erhalten werden. Nach einstündigem Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Borsäure auf 100 ° und nachfolgender Vakuumdestillation erhielt man 7,9 g des bei 106—112 ° (12 mm) siedenden Ketongemisches. Der bei der Destillation zurückbleibende Borsäureester wurde mit 2 n Salzsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das Bicyclo-(0,3,5)-decanol mit Äther ausgezogen; die Ausbeute betrug 1,5 g.

Die Ketone wurden in die Semicarbazone übergeführt und fraktioniert kristallisiert; man erhielt dabei:

cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)-semicarb.	184 °	3,2 g
trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)-semicarb.	151 °	2,97 g
Gemisch	164 °	1,75 g

Die reinen Semicarbazone wurden nun je mit der 3- bis 4-fachen Menge Oxalsäure gespalten, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert und der ätherfreie Extrakt einer Vakuumdestillation unterworfen.

cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) siedet bei 107 bis 108 ° (12 mm).

3,832 mg Subst. gaben 11,078 mg CO_2 und 3,666 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,60 %
Gef. C 78,89 H 10,71 %

$d_4^{23} = 0{,}9990$; $n_D^{23} = 1{,}4882$; M_D Ber. 43,989 Gef. 43,917

trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) hat einen Siedepunkt von 108 ° bei 11 mm.

3,726 mg Subst. gaben 10,740 mg CO_2 und 3,502 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,60 %
Gef. C 78,66 H 10,71 %

$d_4^{16,5} = 1{,}006$; $n_D^{16,5} = 1{,}4948$; M_D Ber. 43,989 Gef. 44,11

Herstellung von trans-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen:

In einem Bromierungskolben wurden zu 1,8 g mit Jod angeätzten und mit 10 ccm absolutem Äther überschichteten Magnesiumspänen 10 g Methyljodid in 20 ccm Äther langsam zugetropft. Als die Hälfte des Methyljodids zugegeben war, löste man die in Form eines weißen Niederschlages ausgefallene *Grignard*-Verbindung durch Zusatz von 50 ccm Äther. Nach der vollendeten Methyljodid-Zugabe erhitzte man noch eine halbe Stunde zum Sieden. Zu der so bereiteten *Grignard*-Lösung wurde nun bei Zimmertemperatur 5,1 g trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) in 20 ccm Äther so zugegeben, daß sich die Lösung nicht zum Sieden erwärmte und die entstehende Trübung fortwährend verschwand. Nach 4-stündigem Sieden schüttete man den ganzen Kolbeninhalt zur Zersetzung auf eine Mischung von Ammonchlorid und Eis und ließ eine Stunde stehen. Zur Isolierung des Carbinols extrahierte man mit Äther, wusch die ätherische Lösung 2 Mal mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte den Äther ab. Es wurden 6 g eines dickflüssigen, kohlenwasserstoffartig riechenden Produktes erhalten (Tetranitromethan-Reaktion positiv). Das Rohprodukt erhitzte man nun zur Dehydratisierung mit 4 g wasserfreiem Kaliumbisulfat während 20 Minuten auf 180—190 °. Der durch Ausäthern isolierte Kohlenwasserstoff wurde im Vakuum über Natrium destilliert und zeigte einen Siedepunkt von 84—89 ° bei 14 mm. Die Ausbeute betrug 4,3 g.

3,725 mg Subst. gaben 11,976 mg CO_2 und 3,983 mg H_2O

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08 %

Gef. C 87,74 H 11,97 %

$d_4^{26} = 0{,}8951$; $n_D^{26} = 1{,}4854$; M_D Ber. 48,13 Gef. 48,14

Dehydrierung von trans-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen: *)

Durch eine Kapillare ließ man während 20 Minuten 2 g trans-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen auf 50 mg in einem Kragenkolben vorgelegte Palladiumkohle tropfen. Die Temperatur im Reaktionsraum betrug 350—360 °. Dem sich im Kragen angesammelten, intensiv blau gefärbten Reaktionsprodukt wurde mit Phosphorsäure das Azulen entzogen und der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff

*) Vgl. Seite 63.

wiederum dehydriert. Bei jeder Wiederholung der Dehydrierung setzte man dem gebrauchten Katalysator 10—20 mg frische Palladiumkohle zu. Nach 10, jeweils mit zurückgewonnenem Material durchgeführten Dehydrierungen erhielt man 600 mg 2 Mal über Phosphorsäure gereinigtes Azulen und 600 mg noch dehydrierbaren Kohlenwasserstoff (stärkere Tetranitromethan-Reaktion als Ausgangsprodukt).

Der rotbraun gefärbte Phosphorsäureauszug des Azulens wurde jeweils in die 5- bis 8-fache Menge Wasser gegossen, das ausgeschiedene Azulen in Äther aufgenommen, der Ätherextrakt mit 2 n Sodalösung von der Phosphorsäure befreit, mit Wasser neutralgewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Vor der Überführung des so erhaltenen Azulens in sein Trinitrobenzolat wurde diese Reinigungsmethode nochmals wiederholt.

Zur weiteren Reinigung erhitzte man 600 mg Azulen mit 910 mg reinem Trinitrobenzolat in 6 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, ließ erkalten und filtrierte das in langen, dunkelrotbraunen Kristallhaaren auskristallisierte Trinitrobenzolat. Durch Einengen der Mutterlauge auf ⅔ ihres Volumens konnten nochmals 160 mg Trinitrobenzolat erhalten werden. Die so isolierten 1,3 g Trinitrobenzolat gab man in absolutem Hexan auf eine Aluminiumoxydsäule (50 g) und eluierte das Azulen mit demselben Lösungsmittel. Man erhielt 490 mg 5-Methyl-azulen.

Für die Aufnahme des Spektrums im Sichtbaren wurden 18 mg analysenreines Trinitrobenzolat chromatographisch zerlegt und das eluierte Azulen in 5 ccm reinem Hexan gelöst. Es konnten folgende Absorptionsbanden festgestellt werden:

716 mμ (ff); 679 (f); 646 (f); 617 (ff); 590 (f); 567 (mf); 545 (ms); 524 (ms); 505 (s); 487 (s); 452 (ss).

T r i n i t r o b e n z o l a t : 100 mg gereinigtes 5-Methyl-azulen wurden mit 160 mg reinem Trinitrobenzol in 3 ccm Alkohol versetzt, kurz aufgekocht und erkalten gelassen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig, mit Trinitrobenzol halbgesättigtem Alkohol zeigte es einen Schmelzpunkt von 141 °. Zur Analyse wurde das Produkt 4 Stunden im Hochvakuum getrocknet (Zimmertemperatur).

3,817 mg Subst. gaben 8,035 mg CO_2 und 1,288 mg H_2O
3,212 mg Subst. gaben 0,333 ccm N_2 (16 °, 727 mm)

$C_{17}H_{13}O_6N_3$	Ber.	C 57,46	H 3,69	N 11,83 %
	Gef.	C 57,45	H 3,77	N 11,72 %

Pikrat: Man erwärmt eine Lösung von 100 mg 5-Methyl-azulen und 170 mg reiner Pikrinsäure in 3 ccm Alkohol kurz auf dem Wasserbade und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen schwarzen Kristallnadeln wurden ohne weitere Kristallisation, nach 3-stündigem Trocknen im Hochvakuum analysiert. Smp. 111 °.

3,774 mg Subst. gaben 7,686 mg CO_2 und 1,219 mg H_2O

$C_{17}H_{13}O_7N_3$	Ber.	C 54,99	H 3,53 %
	Gef.	C 55,58	H 3,63 %

Herstellung von cis-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen:

Man versetzte eine *Grignard*-Lösung, hergestellt aus 1,8 g Magnesiumspänen und 10 g Methyljodid in 60 ccm absolutem Äther, bei Zimmertemperatur tropfenweise mit 5 g cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3), erhitzte während 4 Stunden zum schwachen Sieden, goß das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von Ammonchlorid und Eis und arbeitete wie oben beschrieben auf. Die Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat ergab aus 5,6 g Carbinol 4,3 g über Natrium destilliertes cis-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen. Sdp. 85—88 ° bei 14 mm.

3,892 mg Subst. gaben 12,521 mg CO_2 und 4,191 mg H_2O

$C_{11}H_{18}$	Ber.	C 87,92	H 12,08 %
	Gef.	C 87,79	H 12,05 %

$d_4^{26} = 0{,}8973$; $n_D^{26} = 1{,}4862$; M_D Ber. 48,13 Gef. 48,09

Herstellung von 5-Methyl-azulen:

Nach 8-maligem Dehydrieren (wie oben beschrieben), unter jeweiligem Abtrennen des Azulens, konnten aus 2,1 g cis-3-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen 350 mg 2 Mal über Phosphorsäure gereinigtes 5-Methyl-azulen und 1,5 g noch dehydrierbares Material erhalten werden.

Das analysierte Trinitrobenzolat wurde wie oben beschrieben hergestellt und schmolz bei 138 °.

3,722 mg Subst. gaben 7,877 mg CO_2 und 1,300 mg H_2O
1,870 mg Subst. gaben 0,196 ccm N_2 (16 °, 732 mm)

$C_{17}H_{13}O_6N_3$	Ber.	C 57,46	H 3,69	N 11,83 %	
	Gef.	C 57,75	H 3,91	N 11,93 %	

Das Pikrat schmolz nach dem Trocknen über Nacht über Calciumchlorid bei 108 °.

3,749 mg Subst. gaben 7,558 mg CO_2 und 1,236 mg H_2O
2,920 mg Subst. gaben 0,298 ccm N_2 (18 °, 727 mm)
2,327 mg Subst. gaben 0,237 ccm N_2 (21 °, 727 mm)

$C_{17}H_{13}O_7N_3$	Ber.	C 54,99	H 3,53	N 11,32	N 11,32 %
	Gef.	C 55,02	H 3,69	N 11,32	N 11,32 %

Die spektroskopische Untersuchung erfolgte mit einer 0,01 molaren Azulen-Lösung in reinem Hexan. Es wurden folgende Absorptionsbanden bestimmt:

716 mμ (ff); 679 (f); 646 (f); 617 (ff); 590 (f); 567 (mf); 545 (ms); 524 (ms); 505 (s); 487 (s); 452 (ss).

Die Mischschmelzpunkte sämtlicher hier beschriebenen Derivate des 5-Methyl-azulens mit den entsprechenden von *Plattner* und *Roniger* hergestellten Präparaten zeigten keine Depression.

Herstellung von cis-3-Isopropyl-bicyclo-(0,3,5)-decen:

Zu 1 g mit Jod angeätzten und mit 20 ccm Äther überschichteten Magnesiumspänen ließ man, im Verlaufe einer halben Stunde, 5 g in 40 ccm Äther gelöstem Isopropyljodid zutropfen. Nach vollendeter Zugabe erhitzte man bis zum völligen Verschwinden der Magnesiumspäne zum schwachen Sieden und ließ erkalten. Die so bereitete *Grignard*-Verbindung versetzte man tropfenweise mit einer Lösung von 3,2 g cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) in 20 ccm Äther, erhitzte 6 Stunden und arbeitete wie üblich auf. Die Wasserabspaltung am Carbinol erfolgte durch Erhitzen mit einem Körnchen Jod auf 160 ° (30 Minuten). Das dehydratisierte Produkt wurde in Äther aufgenommen, 3 Mal mit 2 n Natriumbisulfitlösung und 3 Mal mit Wasser gewaschen. Man erhielt 2,2 g 2 Mal über Natrium destilliertes cis-3-Isopropyl-bicyclo-(0,3,5)-decen. Sdp. 110 ° bei 13 mm.

4,150 mg Subst. gaben 13,310 mg CO_2 und 4,654 mg H_2O

$C_{13}H_{22}$ Ber. C 87,56 H 12,44 %

Gef. C 87,53 H 12,54 %

$d_4^{26} = 0{,}9003$; $n_D^{26} = 1{,}4900$; M_D Ber. 57,37 Gef. 57,26

Dehydrierung von cis-3-Isopropyl-bicyclo-(0,3,5)-decen

Durch 4-maliges Dehydrieren von 1,65 g Kohlenwasserstoff mit 20 %iger Palladiumkohle bei 360 °, konnten 340 mg gereinigtes Isopropyl-azulen erhalten werden.

Das Trinitrobenzolat wurde über Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Smp. 122 °.

3,802 mg Subst. gaben 8,267 mg CO_2 und 1,580 mg H_2O

3,513 mg Subst. gaben 0,351 ccm N_2 (20 °, 724 mm)

$C_{19}H_{17}O_6N_3$ Ber. C 59,52 H 4,48 N 10,96 %

Gef. C 59,34 H 4,65 N 11,09 %

Das Pikrat wurden über Nacht über Calciumchlorid getrocknet und schmolz bei 100 °.

3,752 mg Subst. gaben 7,838 mg CO_3 und 1,480 mg H_2O

3,762 mg Subst. gaben 0,362 ccm N_2 (22 °, 723 mm)

$C_{19}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,14 H 4,29 N 10,52 %

Gef. C 57,01 H 4,41 N 10,59 %

Das in 0,01 molarer Hexan-Lösung aufgenommene Spektrum zeigte die folgenden Absorptionsbanden:

700 (ff); 663 (mf); 633 (ff); 603 (mf); 577 (f); 552 (s); 532 (ss).

Herstellung von trans-Bicyclo-(0,3,5)-decan:

0,9 g trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)-semicarbazon (Smp. 151 °) wurden mit 2 g Ätznatron in einem 10 ccm Claisen-Kolben mit freier Flamme erhitzt, wobei unter heftigem Brodeln Ammoniakgas und Stickstoff entwich. Nach dem Nachlassen der Reaktion gab man den Destillationskolben während einer halben Stunde in ein auf 200—210 ° geheiztes Ölbad und trieb den gebildeten Kohlenwasserstoff mit einem schwachen Unterdruck in die gut gekühlte Vorlage. Das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, 3 Mal mit 2 n Natriumbisulfitlösung und 3 Mal mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über

Calciumchlorid vom Äther befreit. Nach 2-maligem Destillieren über Natrium erhielt man 220 mg trans-Bicyclo-(0,3,5)-decan. Sdp. 69 ° (11 mm).

3,562 mg Subst. gaben 11,314 mg CO_2 und 4,225 mg H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13 %

Gef. C 86,69 H 13,27 %

$d_4^{23} = 0{,}8811$; $n_D^{23} = 1{,}4718$; M_D Ber. 43,978 Gef. 43,917

cis-Bicyclo-(0,3,5)-decan:

Die Destillation von 0,9 g cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)-semicarbazon (Smp. 184 °) mit 2 g Ätznatron lieferte 230 mg analysenreines cis-Bicyclo-(0,3,5)-decan.

3,826 mg Subst. gaben 12,175 mg CO_2 und 4,475 mg H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13 %

Gef. C 86,84 H 13,09 %

$d_4^{23} = 0{,}8842$; $n_D^{23} = 1{,}4728$; M_D Ber. 43,978 Gef. 43,841

B. Herstellung von 6-Methyl-azulen

Kondensation von Adipinsäure-äthylester (51):

300 g Adipinsäure-äthylester in 1,5 Liter absolutem Benzol wurden zu 50 g pulverisiertem Natrium gegeben. Nach dem Zusatz von 5 ccm wasserfreiem Methanol setzte die Reaktion schon in der Kälte unter heftiger Wasserstoffentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch erhitzte man nun unter öfterem Umschwenken während 8 Stunden am Rückfluß auf dem Dampfbade, wobei sich das Natriumsalz des Cyclopentanon-2-carbonsäure-äthylesters als voluminöse weiße Masse ausschied. Durch langsame Zugabe von 20 %iger Salzsäure in der Kälte zersetzte man das Reaktionsprodukt. Die den Ketoester enthaltende, braun gefärbte Benzolschicht wurde vom sauren wässrigen Anteil abgetrennt, 2 Mal mit 2 n Sodalösung geschüttelt, dann mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der vom Benzol befreite Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-äthylester destillierte bei 102 ° (11 mm); die Ausbeute betrug 205 g.

Herstellung von Cyclopentanon-2-carbonsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylester:

Zum Natriumsalz des Cyclopentanon-2-carbonsäure-äthylesters, hergestellt durch 2-stündiges Erhitzen von 200 g Ketoester in 1,5 Liter absolutem Benzol mit 31 g pulverisiertem Natrium, wurde unter Rühren 180 g Chloressigsäure-äthylester gegeben. Das Reaktionsgemisch erhitzte man nun während 5 Stunden auf dem Dampfbad, wobei man eine braune, durch ausgefallenes Kochsalz getrübte Lösung erhielt. Die erkaltete Benzollösung wurde durch 3-maliges Ausschütteln mit Wasser vom Kochsalz befreit und über Calciumchlorid getrocknet. Das erhaltene Kondensationsprodukt destillierte bei 145—165 ° (13 mm); die Ausbeute betrug 261 g Cyclopentanon-2-carbonsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylester.

Herstellung von Cyclopentanon-2-essigsäure-äthylester:

261 g Cyclopentanon-2-carbonsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylester wurden mit 500 ccm konz. Salzsäure einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein schmieriger Kristallkuchen aus. Die ganze Reaktionsmasse wurde im Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther extrahiert und die erhaltenen 116 g Rohsäure direkt mit 300 ccm mit trockener Salzsäure gesättigtem Alkohol verestert. Es konnten 132 g Cyclopentanon-2-essigsäure-äthylester gewonnen werden. Sdp. 124 ° (13 mm).

Kondensation des Cyclopentanon-2-essigsäure-äthylesters mit Cyanessigester (52):

200 g Cyclopentanon-2-essigsäure-äthylester wurden mit 200 g Cyanessigester in 600 ccm Benzol so lange (2 Tage) auf 140 ° erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr wahrzunehmen war. Als Katalysator verwendete man Piperidinacetat, welches durch Zugabe von 5 ccm Piperidin und 5 ccm Eisessig zum Reaktionsgemisch hergestellt wurde. Das sich bildende Wasser destillierte man fortwährend ab, wobei man durch eine Rücklaufvorrichtung das mitdestillierende Benzol wieder ins Reaktionsgefäß zurückführte. Die Isolierung des Reaktionsproduktes geschah durch Waschen der Benzollösung mit Wasser, 2 n Sodalösung und Abdampfen des Benzols aus der neutralgewaschenen, mit Calcium-

chlorid getrockneten Lösung. Bei der Vakuumdestillation erhielt man einen bei 95—125 ° (12 mm) siedenden Vorlauf und 220 g des bei 168—174 ° (0,5 mm) destillierenden Kondensationsproduktes, welches zu einer leicht gefärbten kristallinen Masse erstarrte.

Der abgetrennte Vorlauf wurde mit 200 ccm Benzol, 2 ccm Piperidin und 2 ccm Eisessig versetzt und wiederum 2 Tage auf 140 ° erhitzt, wobei neben einem Vorlauf wiederum das gewünschte Kondensationsprodukt in 60 %iger Ausbeute gewonnen werden konnte.

150 mg des erstarrten Reaktionsproduktes kristallisierte man aus Alkohol um und erhielt den in langen, farblosen Kristallfäden kristallisierenden, bei 53 ° schmelzenden Cyclopentyliden-cyanoessigsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylester.

U. V. Absorptionsmaximum 242 mμ, log ε 4,28

3,560 mg Subst. gaben 8,244 mg CO_2 und 2,266 mg H_2O

$C_{14}H_{19}O_4N$	Ber.	C 63,38	H 7,22 %
	Gef.	C 63,20	C 7,13 %

Herstellung der Cyclopentan-diessigsäure:

150 g Cyclopentyliden-cyanoessigsäure-äthylester-2-essigsäure-äthylester in 100 ccm Feinsprit wurden bis zur Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bei Zimmertemperatur und bei Normaldruck mit 1 g vorhydiertem Platinoxyd geschüttelt. Das hydrierte Produkt befreite man vom Platin und vom Alkohol und erhitzte es während 10 Stunden mit 500 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Die sich gebildete Carbonsäure schied sich aus der erkalteten, tief braun gefärbten Lösung kristallin ab. Die gesamte Reaktionsmasse extrahierte man mit Äther, destillierte vom Äther ab und unterwarf den mit wässriger Sodalösung alkalisch gemachten Extrakt einer Wasserdampfdestillation, wobei das sich bei der Verseifung und Decarboxylierung gebildete cis-Bicyclo-(0,3,3)-oktanon-(2) durch Ausäthern des Destillates in 9 %iger Ausbeute isoliert werden konnte. Das gereinigte Produkt wies einen Siedepunkt von 74—76 ° (12 mm) auf und sein Semicarbazon schmolz bei 186—187 °. Die alkalische Lösung des Natriumsalzes der Dicarbonsäure versetzte man bis zur stark sauren Reaktion mit konz. Salzsäure, wobei sich eine ölige Masse ausschied. Die Isolierung der Dicarbonsäure erfolgte durch Extraktion mit Äther im Kutscher-Steudel-Apparat. Durch

Einengen und Abkühlen des getrockneten Ätherextraktes konnten 49 g kristallisierte cis-Cyclopentan-diessigsäure und 45 g öliges Produkt erhalten werden. Die einmal aus Wasser umkristallisierte cis-Cyclopentan-diessigsäure schmolz bei 172 °.

3,730 mg Subst. gaben 7,927 mg CO_2 und 2,552 mg H_2O

$C_9H_{14}O_4$	Ber.	C 58,05	H 7,58 %
	Gef.	C 57,99	H 7,66 %

Der nicht kristallisierte saure Anteil wurde mit 100 ccm mit trockener Salzsäure gesättigtem Alkohol verestert und im Vakuum destilliert. Man erhielt 53 g eines farblosen bei 168—192 ° siedenden Produktes. Das stickstoffreie Destillat hydrierte man nochmals mit 200 mg vorhydriertem Platinoxyd, wobei in 10 Stunden 1,4 l Wasserstoff aufgenommen wurde. Nach dem Verseifen des vom Platin und vom Alkohol befreiten Hydrierungsproduktes mit 20 %-iger Natronlauge konnte aus der bis zur stark sauren Reaktion mit konz. Salzsäure versetzten Lösung noch 13,2 g Cyclopentan-diessigsäure mit einem Schmelzpunkt von 172 ° gewonnen werden. Der nicht kristallisierte Anteil zog man im Extraktionsapparat mit Äther aus und destillierte ihn im Vakuum (Sdp. 225—245 °, 20 mm). Man erhielt 19 g eines erstarrten Produktes, welches nicht weiter untersucht wurde.

Herstellung von 1,2-cis-Di-oxyäthyl-cyclopentan (50):

10 g cis-Cyclopentan-diessigsäure-diäthylester wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und auf einmal zu 30 g Natrium gegeben. Sobald das Natrium geschmolzen war, gab man nochmals 150 ccm Äthanol zum Reaktionsgemisch und erhitzte so stark, daß das Natrium immer flüssig blieb. Nach 10 Minuten war die Reaktion beendigt. Die noch vorhandenen kleinen Natriumreste zerstörte man durch vorsichtige Zugabe von Wasser, gab dann noch 100 ccm Wasser zu und erhitzte zur Verseifung des nicht reagierten Esters noch während 1 Stunde auf 120 °. Nach der Entfernung des Äthanols mit Wasserdampf wurde das Reaktionsprodukt aus der stark alkalischen Lösung ausgeäthert, die von den Neutralteilen befreite Lösung bis zur stark sauren Reaktion mit konz. Salzsäure angesäuert und im Kutscher-Steudel-Apparat mit Äther extrahiert; man erhielt:

1,8 g neutrale Produkte
4,7 g saure Produkte

Aus 3 mit je 10 g, unter Wiederverwendung der jeweils zurückgewonnenen sauren Produkte, durchgeführten Reduktionen erhielt man 5,1 g Roh-Diol, welches destilliert 4 g 1,2-cis-Dioxyäthyl-cyclopentan (Sdp. 176—178 °, 16 mm) lieferte.

Das erhaltene Produkt wurde durch sein Di-p-nitrobenzoat charakterisiert. Das Derivat schmilzt aus Aceton-Petroläther umkristallisiert bei 139—141 °.

3,689 mg Subst. gaben 6,806 mg CO_2 und 1,389 mg H_2O
1,828 mg Subst. gaben 0,169 ccm N_2 (13 °, 709 mm)

$C_{23}H_{22}O_{12}N_4$	Ber.	C 50,55	H 4,06	N 10,25 %
	Gef.	C 50,35	H 4,21	N 10,53 %

Aus dem mit Wasserdampf abdestillierten Äthanol konnte in geringer Menge cis-Bicyclo-(0,3,3)-oktanon-(2) isoliert und durch sein Semicarbazon (Smp. 187 °) charakterisiert werden.

Herstellung des Bis-diazoketons der Cyclopentan-diessigsäure (53):

10 g mit wenig Äther angefeuchtete Cyclopentan-diessigsäure wurden in kleinen Portionen bei Zimmertemperatur in 70 ccm reines Thionylchlorid eingetragen und einen Tag lang unter Verschluß mit einem Chlorcalciumrohr stehen gelassen. Nach kurzem Erwärmen am Rückfluß entfernte man das überschüssige Thionylchlorid am Vakuum. Das rohe Säurechlorid nahm man in 100 ccm absolutem Äther auf und gab es langsam unter gutem Rühren bei — 5 ° in eine Lösung von 10 g Diazomethan in 500 ccm Äther. Nach dem Nachlassen der Stickstoffentwicklung ließ man das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und engte dann vorsichtig auf 200 ccm ein. Beim weiteren Abdampfen des Äthers im Vakuum kristallisierte das Bis-diazoketon in zitronengelben, zu Rosetten vereinigten nadelförmigen Kristallen aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther erhielt man 11,5 g Bis-diazoketon vom Schmelzpunkt 67—68 °.

3,634 mg Subst. gaben 7,504 mg CO_2 und 2,000 mg H_2O
1,930 mg Subst. gaben 0,419 ccm N_2 (21 °, 722 mm)

$C_{11}H_{14}O_2N_4$	Ber.	C 56,40	H 6,02	N 23,92 %
	Gef.	C 56,36	H 6,16	N 23,95 %

Herstellung des Diamides der Cyclopentan-dipropionsäure:

Unter gutem Rühren wurden mit einer Pipette 30 ccm einer Lösung von 12 g Diazoketon in 90 ccm Dioxan in 80 ccm 20 %igen wässrigen Ammoniak, welchem 8 ccm 10 %ige wässrige Silbernitratlösung zugesetzt waren, eingetropft. Es ist sehr wichtig, daß die Diazoketonlösung bei 40—50 ° und langsam zugesetzt wird, da man sonst stark verharzte Produkte bekommt. Das Reaktionsgemisch brachte man nun auf 60 °, wobei eine heftige Stickstoffentwicklung einsetzte. Beim Nachlassen der Reaktion entfernte man den Reaktionskolben von der Wärmequelle, fügte weitere 30 ccm Diazoketonlösung zu und verfuhr im Weiteren wie oben beschrieben. Nach beendigter Zugabe des gesamten Diazoketons wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die heiß filtrierte braune Lösung wurde im Vakuum auf 50 ccm eingeengt, wobei sich das Diamid der cis-Cyclopentan-dipropionsäure in schwach gelb gefärbten Kristallen, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 163—167 ° schmolzen, ausschied. Die Ausbeute betrug 8,6 g.

Zur Analyse wurden 200 mg des Produktes mit 50 mg Tierkohle gereinigt und 2 Mal aus Methanol umkristallisiert; man erhielt farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 192—194 °.

3,794 mg Subst. gaben 8,661 mg CO_2 und 3,210 mg H_2O
2,981 mg Subst. gaben 0,356 ccm N_2 (22 °, 722 mm)

$C_{11}H_{20}O_2N_4$	Ber.	C 62,23	H 9,50	N 13,20 %
	Gef.	C 62,30	H 9,47	N 13,12 %

Herstellung von Cyclopentan-dipropionsäure:

8 g Cyclopentan-dipropionsäure-diamid wurden mit 100 ccm 20 %iger wässriger Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, was etwa 5 Stunden beanspruchte, auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der braun gefärbten Lösung des Kalisalzes der Dicarbonsäure fällte man die freie Säure mittels konz. Salzsäure. Man erhielt 7,5 g cis-Cyclopentan-dipropionsäure, welche aus Wasser in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 129—130 ° kristallisierte.

3,776 mg Subst. gaben 8,511 mg CO_2 und 2,837 mg H_2O

$C_{11}H_{18}O_4$	Ber.	C 61,66	H 8,47 %
	Gef.	C 61,51	H 8,41 %

Direkte Herstellung der cis-Cyclopentan-dipropionsäure aus dem Bis-diazoketon (53):

2 g Bis-diazoketon der cis-Cyclopentan-diessigsäure in 20 ccm Dioxan gelöst, wurden bei 60 ° langsam unter gutem Rühren in eine Aufschlämmung von 0,4 g frisch gefälltem Silberoxyd in einer Lösung von 1,2 g calz. Soda und 0,75 g Natriumthiosulfat in 5 ccm Wasser gegeben. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade befreite man die heiße Lösung vom ausgeschiedenen Silber, engte die Lösung im Vakuum auf 10 ccm ein und säuerte mit konz. Salzsäure an, wobei die Dicarbonsäure in fast reiner Form ausfiel. Die Ausbeute betrug 680 mg cis-Cyclopentan-dipropionsäure vom Schmelzpunkt 129—130 °.

Ringschluß der cis-Cyclopentan-dipropionssäure:

1. Mit Bariumhydroxyd (51)

Sämtliche Ringschlußversuche durch Erhitzen der Dicarbonsäure mit Bariumhydroxyd verliefen resultatlos.

2. Über das Thoriumsalz (54)

Durch rasches Eingießen der heißen Lösung des Natriumsalzes von 1 g Cyclopentan-dipropionsäure in 5 ccm Wasser in die ebenfalls heiße Lösung von 1,7 g Thoriumnitrat 4 aq in 25 ccm Wasser, bildete sich zunächst eine gallertige Masse, welche rasch zu einem weißen Kristallbrei erstarrte. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Wasser vom überschüssigen Thoriumnitrat befreit und gut getrocknet. Die erhaltenen 1,75 g Thoriumsalz wurden gut gepulvert in einem 10 ccm Destillierkolben bei 10 mm langsam auf 360 ° erhitzt und bei dieser Temperatur belassen. Die Reaktion begann bei 340 bis 345 ° und dauerte 10 Minuten. Bei Beginn war das Destillat fast farblos, dann grünlich und zuletzt intensiv blau. Es wurden 450 mg stark nach Kohlenwasserstoff riechendes Destillat erhalten, aus welchem 390 mg Semicarbazon vom Schmelzpunkt 176 ° erhalten werden konnten. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Methanol schmolz das Derivat bei 182—183 °.

3. Über das Cersalz

Eine heiße Lösung des Natriumsalzes von 1 g cis-Cyclo-pentandipropionsäure in 5 ccm Wasser wurde rasch zu einer ebenfalls heißen Lösung von 1,7 g Cer-(3)-nitrat 6 aq in 25 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Cersalz aus der primär gebildeten Gallerte als weißer Kristallbrei ausschied. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen erhielt man 1,6 g des Cersalzes. Das gut gepulverte Cersalz wurde in einem 10 ccm Destillierkolben in das auf 340—360 ° erhitzte Metallbad getaucht, wobei die Reaktion sofort einsetzte. Zur raschen Entfernung des gebildeten Ketons aus der überhitzten Zone schloß man den Reaktionskolben nach dem Beginn der Cyclisierung an das Wasserstrahlvakuum an. Am Ende der Reaktion bildete sich ein klares, kräftig blau gefärbtes Produkt, welches sich teilweise kristallin im Abzugsrohr des Destillationskolbens niederschlägt. Es wurden 600 mg hellblau gefärbtes, typisch ketonartig riechendes Destillat erhalten, aus welchem 700 mg Semicarbazon vom Schmelzpunkt 177 ° hergestellt werden konnte. Zur Analyse kristallisierte man das Semicarbazon 2 Mal aus Methanol um. Smp. 181—182 °.

3,826 mg Subst. gaben 8,846 mg CO_2 und 3,131 mg H_2O
2,133 mg Subst. gaben 0,391 ccm N_2 (22 °, 719 mm)

$C_{11}H_{19}ON_3$	Ber.	C 63,12	H 9,15	N 20,08 %
	Gef.	C 63,10	H 9,16	N 20,07 %

Der Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazon des cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) betrug 149—150 °.

Die Reaktion wurde in der Folge immer mit 1 g Substanz durchgeführt. Reihenversuche zeigten, daß die Cyclisierung bei raschem Erhitzen mit ungefähr 60—65 % Ausbeute an reinem Keton verlief, während bei langsamem Steigern der Temperatur von 280 ° bis über die sich bei 300 ° befindliche Reaktionstemperatur, reines Produkt nur in etwa 50 %iger Ausbeute erhalten werden konnte.

Cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4):

Man spaltete 6 g Semicarbazon mit 10 g Oxalsäure und destillierte das freie Keton mit Wasserdampf. Aus dem Destillat konnten 4,05 g cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) mit einem Siedepunkt von 116 ° (13 mm) isoliert werden.

3,865 mg Subst. gaben 11,145 mg CO_2 und 3,621 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,60 %

Gef. C 78,69 H 10,49 %

$d_4^{17,5} = 1,0048$; $n_D^{17,5} = 1,4927$; M_D Ber. 43,99 Gef. 44,01

cis-4-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen:

Eine Lösung von 5 g Methyljodid in 30 ccm absolutem Äther wurde tropfenweise zu 0,9 g mit Jod angeätzten und mit 20 ccm Äther überschichteten Magnesiumspänen gegeben. Nach dem Nachlassen der Reaktion erhitzte man unter Zugabe von 50 ccm Äther eine halbe Stunde zum Sieden. Zu der erkalteten Grignard-Lösung gab man in so rascher Folge eine Lösung von 2,6 g cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) in 20 ccm Äther, daß die ätherische Lösung im Reaktionskolben schwach zum Sieden kam. Nach beendigter Zugabe wurde während 4 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, der Inhalt des Kolbens auf Ammoniumchlorid-Eis-Gemisch gegossen, eine halbe Stunde stehen gelassen und das Carbinol ausgeäthert. Man erhielt 3 g stark nach Kohlenwasserstoff riechendes Produkt, welches mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung ergab. Zur vollständigen Dehydratisierung erhitzte man das Carbinol mit einer Spur Jod 20 Minuten auf 160 °, nahm den gebildeten Kohlenwasserstoff in Äther auf, wusch mit Natriumbisulfit und Wasser, trocknete über Calciumchlorid und destillierte den Äther ab. Man erhielt 2,2 g 2 Mal über Natrium destilliertes cis-4-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen. Sdp. 88—89 ° bei 15 mm.

3,645 mg Subst. gaben 11,736 mg CO_2 und 3,971 mg H_2O

$C_{11}H_{18}$ Ber. C 87,92 H 12,08 %

Gef. C 87,87 H 12,19 %

$d_4^{17} = 0,9044$; $n_D^{17} = 1,4915$; M_D Ber. 48,13 Gef. 48,16

Dehydrierung des cis-4-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decens:

Aus 1,7 g cis-4-Methyl-bicyclo-(0,3,5)-decen konnten nach 6-maligem Dehydrieren bei 340—360 ° 510 mg 2 Mal über Phosphorsäure gereinigtes 6-Methyl-azulen gewonnen werden (Smp. 43 °). Nach einer Reinigung über das Trinitrobenzolat schmolz das Produkt bei 60—63 °. Durch Umkristallisieren aus wenig Äthanol bei — 80 ° erhielt man das reine, stark blauviolett gefärbte, in Schup-

pen kristallisierende 6-Methyl-azulen (Smp. 82 °). Zur Analyse wurde das Präparat 2 Tage über Calciumchlorid getrocknet.

3,832 mg Subst. gaben 13,027 mg CO_2 und 2,430 mg H_2O

$C_{11}H_{10}$	Ber.	C 92,91	H 7,09 %	
	Gef.	C 92,77	H 7,10 %	

In 0,01 molarer Lösung in Hexan zeigte das 6-Methyl-azulen folgendes Spektrum:

672 mμ (f); 639 (m); 610 (f); 582 (m); 560 (f); 537 (m); 517 (s); 497 (ss).

Das Trinitrobenzolat schmolz bei 140—141 °. Zur Analyse wurde das Produkt 3 Stunden am Hochvakuum getrocknet.

3,736 mg Subst. gaben 7,869 mg CO_2 und 1,232 mg H_2O
3,493 mg Subst. gaben 0,381 ccm N_2 (23 °, 720 mm)

$C_{17}H_{13}O_6N_3$	Ber.	C 57,46	H 3,69	N 11,83 %
	Gef.	C 57,48	H 3,69	N 11,91 %

Dieses Produkt gibt mit einem ähnlich schmelzenden Trinitrobenzolat des 5-Methyl-azulens gemischt eine Schmelzpunktserniedrigung auf 130 °.

Das in schwarzen Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt bei 125 °. Es wurde aus den reinen Komponenten hergestellt und nicht umkristallisiert. Die Trocknung erfolgte über Calciumchlorid bei Zimmertemperatur.

3,772 mg Subst. gaben 7,564 mg CO_2 und 1,288 mg H_2O
2,333 mg Subst. gaben 0,233 ccm N_2 (18 °. 727 mm)

$C_{17}H_{13}O_7N_3$	Ber.	C 54,99	H 3,53	N 11,32 %
	Gef.	C 54,72	H 3,83	N 11,21 %

Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 5-Methyl-azulens betrug 106—107 °.

cis-Bicyclo-(0,3,5)-decan:

900 mg cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4)-semicarbazon wurden mit 2 g Ätznatron über der freien Flamme erhitzt. Nach dem Nachlassen der Reaktion erhitzte man eine halbe Stunde auf 210 °, nahm dann das Destillat in Äther auf, wusch mit Natriumbisulfitlösung und Wasser, trocknete über Calciumchlorid und destillierte den Äther ab. Nach 2-maligem Destillieren des Reaktionsproduktes über

Natrium erhielt man 200 mg cis-Bicyclo-(0,3,5)-decan. Sdp. 69 ° bei 11 mm.

3,659 mg Subst. gaben 11,667 mg CO_2 und 4,266 mg H_2O

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H 13,13 %

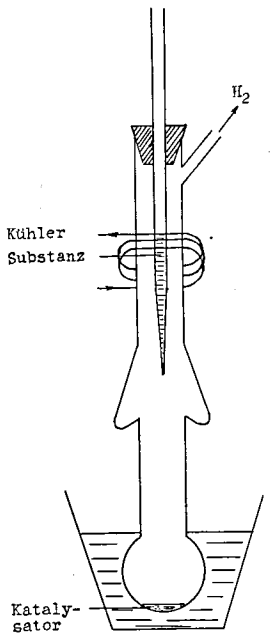
Gef. C 87,02 H 13,05 %

$d_4^{23} = 0{,}8824$; $n_D^{23} = 1{,}4724$; M_D Ber. 43,978 Gef. 43,900

C. Die Dehydrierung:

Da sich die in der Literatur beschriebenen Apparaturen für die Dehydrierung unserer Produkte nicht eigneten, sahen wir uns veranlaßt, eine neue Dehydrierungsmethode auszuarbeiten.

Der Umstand, daß die uns interessierenden Kohlenwasserstoffe bei 180—200 °, also unter der Dehydrierungstemperatur sieden, erschwerte die Durchführung der Reaktion in starkem Maße. Besonders beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen erwies sich ein Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffes mit dem Katalysator bei der notwendigen Reaktionstemperatur als sehr schwierig. Versuche, den Kohlenwasserstoff durch einfaches Erhitzen mit dem Katalysator in einem offenen Rohr zu dehydrieren, zeitigten schlechte Resultate. Man erhielt dabei wohl ein schwach blau gefärbtes Reaktionsprodukt, aber bei der langen Reaktionsdauer, die diese Anordnung beansprucht, wurde ein Teil des gebildeten Azulens fortwährend zersetzt. Die gleichen Nachteile machten sich auch bei den Versuchen im geschlossenen Bombenrohr geltend. Ebenso dürfte das Ueberleiten des dampfförmigen Kohlenwasserstoffes über den überhitzten und in einem Rohr untergebrachten Katalysator für Substanzmengen von 1—2 g unzweckmäßig sein. Um die Dehydrierung wirksam zu gestalten, mußte eine apparative Anordnung geschaffen werden, welche folgenden prinzipiellen Forderungen genügte:



a) Der Katalysator muß während der Reaktion eine für die Dehydrierung genügend hohe Temperatur besitzen.

b) Um eine Zersetzung des gebildeten Azulens zu verhindern, soll dieses möglichst rasch aus dem Reaktionsraum entfernt werden.

Die besten Resultate erzielten wir mit der obenstehenden Apparatur. Hier wird der Kohlenwasserstoff durch eine Kapillare mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1—2 Tropfen pro 2 Sekunden auf die auf ca. 350° erhitzte Palladium-Kohle getropft. Das sofort destillierende, aus Azulen und verschiedenen ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehende Gemisch, wird durch eine Wasserkühlung kondensiert und im Kragen des Reaktionsgefäßes aufgefangen. Der bei der Dehydrierung sich bildende Wasserstoff wird durch eine Oeffnung ausströmen gelassen. Das tiefblau gefärbte Reaktionsprodukt wird vom Azulen befreit und das unvollständig dehydrierte Kohlenwasserstoffgemisch erneut dehydriert. Auf diese Weise konnten aus unsern Produkten reines Azulen mit einer Ausbeute von 40 bis über 50 % gewonnen werden. Bei einem Durchlauf schwankt die Ausbeute zwischen 5 und 10 %. Die Materialverluste, welche bei der Anwendung dieser Methode auftreten, rühren zum überwiegenden Teil von der Aufarbeitung und nicht von der Bildung von Neben-Produkten her. Ein weiterer Vorteil dieser Apparatur liegt darin, daß sie die Dehydrierung von sehr kleinen Substanzmengen ermöglicht.

Zusammenfassung

Im Jahre 1943 hat *Arnold* (17) ein Methyl-azulen beschrieben, für welches er die Konstitution des 6-Methyl-azulens in Betracht zog. Da dieses Produkt praktisch die gleichen physikalischen Daten wie die von *Plattner* und *Roniger* (14) synthetisierte und als 5-Methyl-azulen bezeichnete Verbindung besaß, haben wir die Versuche von *Arnold* nachgearbeitet und anderseits das 6-Methyl-azulen auf eindeutigem Wege hergestellt.

Für die Synthese des *Arnold*'schen Azulens haben wir das gleiche cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon wie dieser und zudem die entsprechende trans-Verbindung benutzt. Die Herstellung der bicyclischen Ketone erfolgt auf einem neuen Wege. Wir lagerten an Hydrindanon-(5) (cis-trans-Gemisch) Blausäure an, hydrierten das Anlagerungsprodukt und erhielten dabei 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan und 5-Aminomethyl-hydrindan als Nebenprodukt. Die Desaminierung dieser Verbindungen lieferte ein Gemisch der stereoisomeren Bicyclo-(0,3,5)-decanone bezw. -decanole, welche zu den entsprechenden Ketonen oxydiert wurden. Die fraktionierte Kristallisation der Semicarbazone ermöglichte die Trennung dieser Ketone in die cis- und die trans-Form. Nach dem Einführen der Methylgruppe nach der Methode von *Grignard*, Wasserabspaltung und Dehydrierung wurde ein Produkt erhalten, welches auf Grund des Absorptionsspektrums als Gemisch von viel 5-Methyl- und wenig 6-Methyl-azulen angesehen werden muß. Da die bei der Ringerweiterung erhaltenen Ketone, das cis- und das trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) keine wesentlichen Mengen von Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4) enthalten haben dürften, ist das 6-Methyl-azulen wohl durch eine ähnliche Wanderung der Seitenkette bei der Dehydrierung, wie sie bei der Herstellung des 1-Phenyl-azulens (48) beobachtet wurde, entstanden.

Das bis jetzt unbekannte 6-Methyl-azulen synthetisierte man aus dem cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(4), welches auf eindeutigem Wege aus der cis-Cyclopentan-diessigsäure aufgebaut wurde. Das Bis-Diazoketon dieser Dicarbonsäure lieferte die cis-Cyclopentan-dipropionsäure, aus welcher durch trockene Destillation des Cersalzes das gewünschte bicyclische Keton erhalten wurde. Das spektroskopische Verhalten des so hergestellten Methyl-azulens ent-

sprach unseren Erwartungen; es war stark violettstichig und die von *Arnold* beschriebene Verbindung war davon verschieden.

Durch Reduktion der Bicyclo-decanone nach *Wolff-Kishner*, wurden noch die vollständig hydrierten Verbindungen des Azulens, das von *Plattner* und Mitarbeitern (34) beschriebene cis-Bicyclo-(0,3,5)-decan und das bis anhin noch unbekannte trans-Bicyclo-(0,3,5)-decan hergestellt.

Sämtliche Analysen und Molekularrefraktionen wurden in der Mikrochemischen Abteilung des Chemischen Institutes der Eidgenössischen Technischen Hochschule (Leitung Herr *W. Manser)* ausgeführt.

Literaturverzeichnis

1 *A. E. Sherndal,* Am. Soc. **37**. 1537 (1915).
2 *F. W. Semmler,* Aetherische Öle, Leipzig 1906, III. Band.
3 *A. E. Sherndal,* Am. Soc. **37**, 167 (1915).
4 *L. Ruzicka* und Mitarb., Helv. **9**, 120 (1926), **14**, 1104 (1931).
5 *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner,* Helv. **19**, 858 (1936).
6 *Pl. A. Plattner,* Helv. **24**, 283 E (1941).
7 *R. Kuhn* und *Ch. Grundmann,* B. **71**, 442 (1938).
8 *A. Smakula,* Z. angew. Ch. **47**, 657 (1934); *K. W. Hauser, R. Kuhn und A. Smakula,* Z. physikal. Ch. (B) **29**, 384 (1935).
9 *H. Willstaedt,* Svensk. kem. Titskr. **46**, 61 (1934).
10 *E. B. Kohler* und *J. Kable.* Am. Soc. **56**, 2756 (1934).
11 *A. L. Sklar,* J. chem. phys. **5**, 669 (1937).
12 *K. L. Wolf* und *W. Herold,* Z. physikal. Ch. (B) **13**, 201 (1931); *H. Conrad-Billroth,* Z. physikal. Ch. (B) **20**, 227 (1933), **33**, 133 (1936).
13 *Pl. A. Plattner* und *J. Wyss,* Helv. **24**, 483 (1941).
14 *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger,* Helv. **25**, 590 (1942).
15 *Pl. A. Plattner* und *A. St. Pfau,* Helv. **20**, 224 (1937).
16 *Pl. A. Plattner* und *L. Lemay,* Helv. **23**, 897 (1940).
17 *H. Arnold,* B. **76**, 777 (1943).
18 *W. Hückel* und *L. Schnitzspahn,* A. **505**, 274 (1933).
19 *Pl. A. Plattner,* Helv. **27**, 801 (1944).
20 *W. Braren* und *E. Buchner,* B. **34**, 982 (1901).
21 *E. Buchner* und *P. Schulze,* A. **377**, 259 (1910).
22 *W. H. Mills* und *J. G. Nixon,* Soc. **1930**, 2510.
23 *Pl. A. Plattner* und *J. Wyss,* Helv. **23**, 907 (1940),
24 *Pl. A. Plattner* und *G. Magyar,* Helv. **25**, 581 (1942).
25 *N. Demjanow* und *M. Luschnikow,* J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 26 (1903).
26 *O. Wallach,* A. **353**, 318 (1907).
27 *L. Ruzicka* und *W. Brugger,* Helv. **9**, 399 (1926).
28 *H. Barbier,* Helv. **23**, 519, 524 (1940).
29 R. *T. Arnold,* Am. Soc. **61**, 1405 (1939).
30 *M. Oesterlin,* Angew. Ch. **45**, 536 (1932).
31 *F. Sorm* und *J. Fajkos,* Chemicky Obzor **19**, Heft 9 (1944).
32 *E. W. Bachmann* und *W. S. Struwe,* Am. Soc. **63**, 2589 (1941).
33 *R. P. Linstead* und *E. M. Meade,* Soc. **1934**. 1935.
34 *Pl. A. Plattner, A. Fürst* und *K. Jirasek,* Helv. **29**, 730, 740 (1946).
35 *W. S. Johnson* und Mitarb., Am. Soc. **67**, 1357, 1360, 1366 (1945).
36 *Pl. A. Plattner* und *G. Büchi,* Helv. **29**, 1608 (1946).

37 *R. R. Coats* und *J. W. Cook,* Soc. **1942**, 559.
38 *E. Mosettig* und *A. Burger,* Am. Soc. **52**, 3456 (1930).
39 *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger,* Helv. **26**, 905 (1943).
40 *M. Tiffeneau, P. Weill* und *B. Tchoubar,* C. r. **205**, 54 (1937).
41 *A. Spilker,* B. **26**, 1538 (1893); *W. Borsche* und *M. Pommer,* B. **54**, 102 (1921).
42 *A. H. Cook* und *R. P. Linstead,* Soc. **1934**, 946.
43 *W. Hückel* und *E. Goth,* B. **67**, 2104 (1934).
44 *H. E. Ungnade* und *A. D. McLaren,* Am. Soc. **66**, 118 (1944).
45 *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *H. Wild,* Helv. **26**, 1631 (1943).
46 *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner* und *A. Fürst,* Helv. **25**, 1364 (1942).
47 *D. Vorländer,* B. **30**, 2261 (1897).
48 *Pl. A. Plattner, R. Sandrin* und *J. Wyss,* Helv. **29**, 1604 (1946).
49 *F. Arndt, B. Eistert* und *W. Ender,* B. **62**, 44 (1929).
50 *L. Ruzicka, H. Schinz* und *F. C. Seidel,* Helv. **23**, 935 (1940).
51 *R. P. Linstead* und *E. M. Meade,* Soc. **1934**, 935.
52 *A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. W. Wykoff* und *E. Hardenberch,* Am. Soc. **63**, 3452 (1941).
53 *J. Walker,* Soc. **1940**, 1304.
54 Diss. *Brugger,* E.T.H. 1926.
55 *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner,* Helv. **22**, 640 (1939).

Lebenslauf

Ich wurde am 16. September 1918 in Kradolf (Thg.) geboren. Nach dem Absolvieren der Primar- und der Sekundarschule trat ich in die Kantonsschule Frauenfeld ein, wo ich am 21. September 1937 die eidg. Maturitätsprüfung, Typus C, bestand.

Im Herbst 1938 begann ich mein Studium an der Abt. IV der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich und schloß dieses, durch Militärdienst häufig unterbrochen, am 20. Oktober 1943 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker ab.

Vom November 1943 bis August 1946 arbeitete ich im organisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. *Ruzicka* und Herrn Prof. Dr. Pl. A. *Plattner* an meiner Promotionsarbeit, betitelt «Über 5-Methyl- und 6-Methyl-azulen».

Zürich, den 6. Februar 1947.

A. Studer.