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

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.