

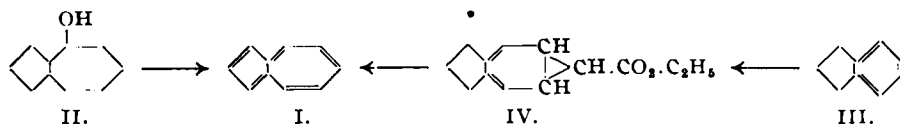
198. Theodor Wagner-Jauregg, Herbert Arnold, Friedrich Hüter und Josef Schmidt: Über synthetische Azulene.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts f. Chemotherapie, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1941.)

Durch die Arbeiten von A. St. Pfau und Pl. A. Plattner wurde die Konstitution der in ätherischen Ölen vorkommenden blauen Kohlenwasserstoffe, die man als Azulene bezeichnet, weitgehend aufgeklärt und die Synthese verschiedener Alkylazulene nach dem Diazoessigester-Verfahren<sup>1)</sup>, ausgehend von den entsprechenden Indanen, durchgeführt.

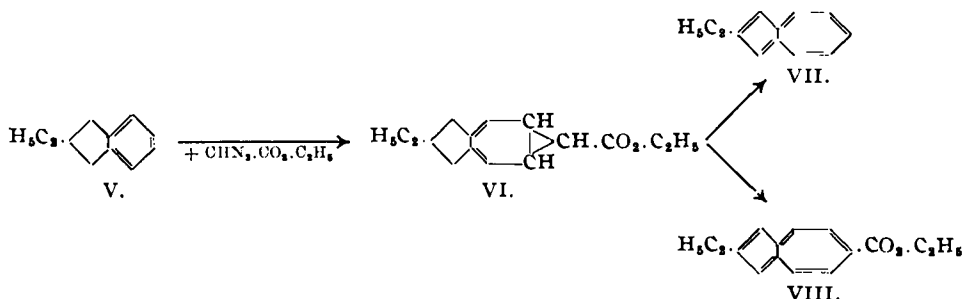
Im Rahmen einer chemotherapeutischen Problemstellung haben wir nach dem angegebenen Verfahren einige Azulene aufgebaut und berichten hier darüber, da es von Interesse sein dürfte, die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Körperklasse an einer möglichst großen Anzahl von Vertretern kennenzulernen.

Das „Azulen“ (I), den Grundkörper der Azulene, stellten Pfau und Plattner<sup>2)</sup> durch katalytische Dehydrierung von Cyclopentano-cycloheptanol (II) dar. Wir fanden, daß dieser Kohlenwasserstoff auch aus dem Reaktionsprodukt (IV) von Diazoessigester und Hydrinden durch Verseifung,



Decarboxylierung und Dehydrierung dargestellt werden kann<sup>3)</sup>. Die letzte Stufe dieser Reaktionsfolge, die Dehydrierung mit Palladiumkohle, verlief am besten in der Gasphase.

Die Synthese des 2-Äthyl-azulens (VII) führten wir auf folgendem Wege, ausgehend vom 2-Äthylhydrinden (V), durch:



Das reine 2-Äthyl-azulen krystallisiert in schönen dunkelblauen Nadeln, die bei 44—45° schmelzen (Abbild.). In Hexan löst sich der Kohlenwasserstoff mit einem Blau, das bei größerer Verdünnung einen schwachen Stich ins Rotviolette zeigt. Die stärksten Absorptionsbanden dieser Lösung liegen bei 686.5, 623, 579.5 und 570.5 m $\mu$ , schwächere bei 660, 645.5, 634, 601, 589.5 und 586 m $\mu$ . Die Maxima der Lichtabsorption befinden sich demnach

<sup>1)</sup> Pfau u. Plattner, *Helv. chim. Acta* **22**, 202 [1939]; Plattner u. Wyß, *Helv. chim. Acta* **23**, 907 [1940].

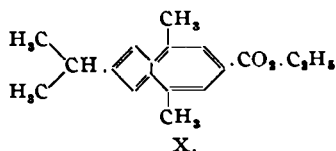
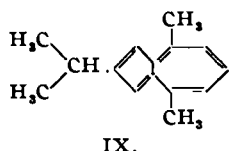
<sup>2)</sup> *Helv. chim. Acta* **20**, 224 [1937].

<sup>3)</sup> Diese Versuche wurden von Hrn. Dipl.-Chemiker H. Hippchen begonnen.

zwischen den für Azulen (Schmp. 98.5—99<sup>0</sup>)<sup>4)</sup> und für 2-Methyl-azulen (Schmp. 47—48<sup>0</sup>)<sup>5)</sup> festgestellten; die Verschiebung der Farbe des Azulens nach Rot durch Alkylierung in 2-Stellung erfolgt durch die Äthylgruppe in schwächerem Maße als durch die Methylgruppe.

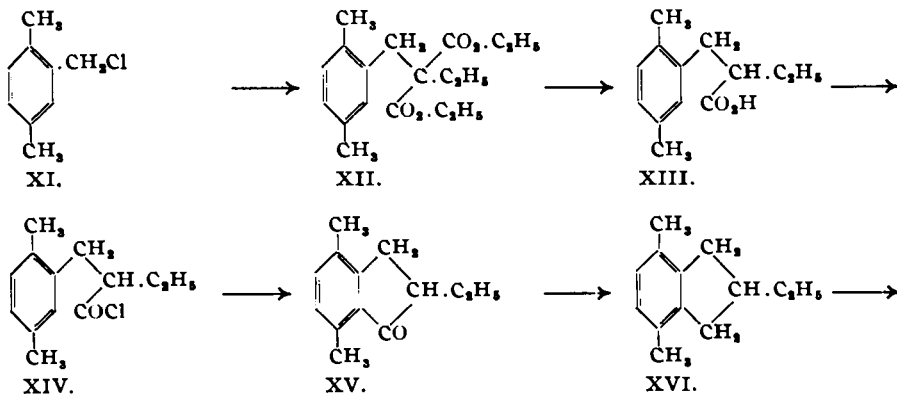
Dehydriert man das Additionsprodukt (VI) ohne vorhergehende Verseifung, so bildet sich 2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulen (VIII), dessen Trinitrobenzolat in olivbraunen Nadeln vom Schmp. 71<sup>0</sup> kristallisiert. Die Hexanlösung des reinen 2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulens besitzt Maxima starker Lichtabsorption bei 668.5, 608.5 und 563 (breit, Doppelbande?) m $\mu$ , schwächere Banden bei 643, 630.5, 619, 586 und 575.5 m $\mu$ . Die Einführung der Carbäthoxygruppe in 6-Stellung verschiebt hier demnach die Farbe etwas nach Rot<sup>6)</sup>.

Andererseits beobachteten wir genau das Umgekehrte, und zwar in sehr ausgesprochenem Maße, beim Vergleich des 2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulens (Vetivazulen, (IX)), mit dem 2-Isopropyl-4.8-dimethyl-6-carbäthoxy-azulen (X).



Das Vetivazulen ist rotviolett<sup>6)</sup>, sein 6-Carbäthoxy-Substitutionsprodukt rein blau; die Schwerpunkte seiner breiten Absorptionsbanden liegen in Pentan-Lösung bei 738, 660 und 608.5 m $\mu$ , an der gleichen Stelle wie diejenigen des ebenfalls rein blauen 1-Methyl-azulens<sup>7)</sup>.

In Analogie zur Synthese des Vetivazulens<sup>8)</sup> stellten wir das diesem in der Farbe sehr ähnliche 2-Äthyl-4.8-dimethyl-azulen (XVIII) dar:



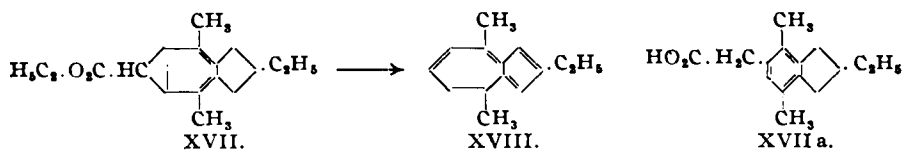
<sup>4)</sup> Suß, Pfau u. Plattner, *Helv. chim. Acta* **20**, 224, 469 [1937].

<sup>5)</sup> Die Lichtabsorption des 2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulens ist eine ähnliche wie im 4.8-Dimethyl-azulen, dessen drei Hauptabsorptionsbanden nur 2.5—5 m $\mu$  kürzwelliger liegen. Plattner u. Wyß, *Helv. chim. Acta* **24**, 483 [1941].

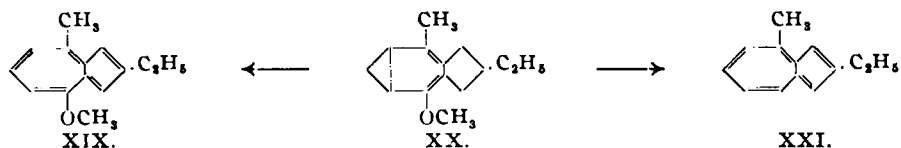
<sup>6)</sup> Pfau u. Plattner, *Helv. chim. Acta* **19**, 861 [1936]; Suß, Pfau u. Plattner, l.c.

<sup>7)</sup> Pfau u. Wyß, *Helv. chim. Acta* **24**, 483 [1941].

<sup>8)</sup> Pfau u. Plattner, *Helv. chim. Acta* **22**, 202 [1939].



Der Versuch, auf ähnlichem Wege das 2-Äthyl-4-methyl-8-methoxyazulen (XIX) zu synthetisieren, lieferte uns ein Gemisch, das nur wenig von dieser Verbindung neben viel methoxylfreiem Azulen enthielt. Dieses, welches durch sein bei 112° schmelzendes Trinitrobenzolat charakterisiert werden konnte, ist wahrscheinlich das 2-Äthyl-4-methylazulen (XXI), das aus dem Zwischenprodukt XX durch Abspaltung von Methanol gebildet wird:



Die beiden Azulene XIX und XXI ließen sich auf chromatographischem Wege trennen, aber nicht in ganz reiner Form isolieren. Die verdünnte Lösung des 2-Äthyl-4-methylazulens in Pentan (XXI) ist blauviolett. Die Absorptionsbanden (stark: 670, 611.5, 562.5, mittel: 646.5, 576, schwach: 632, 590.5  $m\mu$ ) liegen zwischen denen des 2-Äthyl- und des 4,8-Dimethylazulens<sup>9)</sup>, näher an denjenigen letzterer Verbindung. Das 2-Äthyl-4-methyl-8-methoxyazulen (XIX) ist von fliedervioletter Farbe und deutlich rotstichiger als das 2-Äthyl-4,8-dimethylazulen (XVIII).

### Beschreibung der Versuche<sup>10)</sup>.

#### Darstellung des 2-Äthylazulens (VII) und des 2-Äthyl-6-carbäthoxyazulens (VIII).

2-Äthylindan (V): In einem 2-l-Rundkolben wurden 215 g einer 5-proz. Quecksilber II-chlorid-Lösung 1 Stde. auf 50 g Zinkwolle unter häufigem kräftigen Umschütteln zur Einwirkung gebracht. Sodann wurde abgossen und einmal kurz mit Wasser nachgespült. Es wurden 310 g Salzsäure (1 Tl. Salzsäure (d 1.19) + 2 Tle. H<sub>2</sub>O) und 73 g 2-Äthylhydrindon-(1)<sup>11)</sup> in 120 ccm Toluol gelöst, zugegeben und zum Sieden erhitzt. Nach 24 Stdn. ließen wir 40 ccm 36-proz. Salzsäure zufließen, erhitzen weitere 24 Stdn. und gaben noch 20 ccm 36-proz. Salzsäure hinzu. Nach weiterem 12-stdg. Erhitzen gossen wir von etwa noch ungelöstem Zink ab, trennten die wäßr. Säure ab und erhitzen die Toluol-Lösung noch einmal mit 50 g amalgamiertem Zink und Säure in der beschriebenen Weise 60 Stdn. hindurch zum Sieden. (Gesamtdauer: 5 Tage.) Man trennte im Scheidetrichter die Toluol-Lösung ab, wusch neutral und trocknete über CaCl<sub>2</sub>. Nach dem Verjagen des Toluols im Vak. bei Wasserbad-Temperatur fraktionierten wir das Rohprodukt im Vak. mit der Widmer-Spirale und destillierten noch einmal im Vak. über Natrium. Erhalten wurden 48 g (= 73% d. Th.) vom Sdp.<sub>10</sub> 84—85°.

3.865 mg Subst.: 12.75 mg CO<sub>2</sub>, 3.43 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 90.34, H 9.66. Gef. C 90.03, H 9.93.

<sup>9)</sup> Pfau u. Wyß, Helv. chim. Acta **24**, 485 [1941].

<sup>10)</sup> Siehe auch F. Hüter, Dissertat., Universität Frankfurt a. M. 1941/42.

<sup>11)</sup> Darstellung nach H. Leuchs u. G. Kowalski, B. **58**, 2822 [1925]; siehe auch Speight, Stevenson u. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **125**, 2185 [1924].

Anlagerungsprodukt von Diazoessigester an 2-Äthyl-hydrinden (VI): 27 g 2-Äthyl-hydrinden wurden im Ölbad auf 135—150° erhitzt und in Portionen von je 5 g insgesamt 40 g Diazoessigester zugegeben. Nach dem Abflauen der Stickstoffentwicklung wurde die Temperatur auf 165° gesteigert. Bei der Vakuum-Destillation gingen zwischen 152—190° (10 mm) 14 g eines rotbraunen Öles von aromat. Geruch über. Der Vorlauf enthielt viel unverändertes 2-Äthyl-hydrinden und wurde erneut mit Diazoessigester umgesetzt.

2-Äthyl-azulen (VII): 34.5 g obiger Fraktion vom Sdp.<sub>10</sub> 152—190° wurden in 450 ccm Alkohol gelöst und durch Kochen über Nacht mit 70 ccm 50-proz. Kalilauge verseift. Wir erhielten 25 g rohe Säure und destillierten diese mit 3 g 20-proz. Palladium-Kohle über freier Flamme. Das Destillat (18 g) wurde nochmals mit 1 g Pd-Kohle in gleicher Weise behandelt, das zwischen 80—182° (11 mm) siedende Blau-Öl in etwas Alkohol aufgenommen und mit einer alkohol. Trinitrobenzol-Lösung versetzt. Beim Abkühlen krystallisierten dunkelbraune, dichroitische Nadelchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus viertel-gesättigter alkohol. Trinitrobenzol-Lösung erhielten wir 2.9 g reines 2-Äthyl-azulen-trinitrobenzolat. Schmp. 107°; rotbrauner Strich (beim Aufstreichen auf eine unglasierte Tonplatte).

3.965 mg Sbst.: 8.46 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O. — 6.715 mg Sbst.: 0.688 ccm N<sub>2</sub> (25°, 745 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 58.53, H 4.09, N 11.38. Gef. C 58.23, H 4.18, N 11.49.

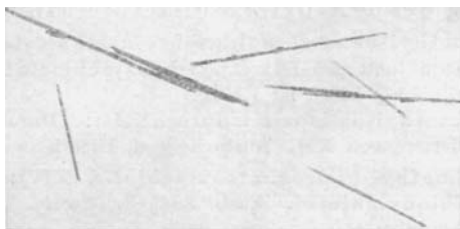
Aus 1.5 g reinem Trinitrobenzolat erhielten wir durch Zerlegung an Aluminiumoxyd in Cyclohexan-Benzol (1:1) das 2-Äthyl-azulen, das aus Methanol-Wasser (1:1) umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet wurde. Blaue, langgestreckte Nadelchen (s. Abbild.), die sehr leicht sublimieren.

Schmp. 44.5°, violetter Strich (beim Aufstreichen auf eine unglasierte Tonplatte).

3.612 mg Sbst.: 12.21 mg CO<sub>2</sub>, 2.52 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 92.96, H 7.74. Gef. C 92.25, H 7.81.

Sichtbares Spektrum: Die Beobachtung geschah in annähernd 0.01 molarer Hexanlösung bei einer Schichtdicke von 5 mm. Näheres über die Absorptionsbanden siehe im theoretischen Teil.



Abbild. 2-Äthyl-azulen, etwa 60-fache Vergrößerung.  
(Aufnahme H. Mass).

2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulen (VIII): 14 g des Umsetzungsproduktes VI dehydrierten wir durch Destillation mit 1.5 g Palladium-Kohle (20-proz.) in einem 50 ccm fassenden Jenaer Glaskölbchen. Das dunkelblaue Destillat wog 12.5 g und besaß den charakteristischen Azulen-Geruch. Man fraktionierte es mit Hilfe einer Widmer-Kolonnen im Hochvakuum. Die höhersiedende Fraktion von 3.46 g ging bei 128—159°/0.1 mm als dickflüssiges, tiefblaues Öl über. Dieses wurde chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxyd) und danach mit Trinitrobenzol versetzt. Im Kälteschrank bildete sich ein hellbraunes Krystallinat, das nach häufigem Umkrystallisieren aus viertel-gesättigter alkohol. Trinitrobenzol-Lösung 120 mg Trinitrobenzolat des 2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulens von konstantem Schmp. 71° lieferte.

Braune dichroitische Nadelchen von olivbraunem Strich (s. o.).

7.105 mg Sbst.: 4.72 ccm  $n_{D,60}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 4.690 mg Sbst.: 0.401 ccm N<sub>2</sub> (24°, 753 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 10.21, N 9.52. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 9.98, N 9.73.

Absorptionsspektrum des 2-Äthyl-6-carbäthoxy-azulens im Sichtbaren: 35 mg des obigen reinen Trinitrobenzolates wurden in Hexan gelöst und durch eine Kolonne von Aluminiumoxyd (Brockmann) filtriert. Beobachtung in 0.01-mol. Hexanlösung; Schichtdicke 0.5 ccm; Leitz-Spektroskop. Banden siehe theoretischer Teil.

### 2-Isopropyl-4.8-dimethyl-6-carbäthoxy-azulen (X).

An 2-Isopropyl-4.7-dimethyl-indan wurde nach der Vorschrift von Pfau u. Plattner<sup>8)</sup> Diazoessigester addiert, und 11 g des bei 160—185°/0.2 mm siedenden Anlagerungsproduktes wurden durch Destillation über 1 g 3-proz. Palladium-Tierkohle dehydriert. Das Azulen wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Hochvakuum fraktioniert.

1) Sdp.<sub>0.05</sub> 140—180°: 4 g; blauviolett. Gef. OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 16.06, 16.07.

2) Sdp.<sub>0.05</sub> 180—200°: 4 g; blau. Gef. OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 17.23, 17.17.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (274). Ber. OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 16.90.

Die Fraktion 2 wurde chromatographisch an Aluminiumoxyd gereinigt und zeigte dann in Pentanlösung drei breite Absorptionsbanden zwischen 762—713.5; 672—647 und 618.5—598 mμ.

Chemotherapeutischer Versuch bei Rattenlepra<sup>12)</sup>: Dosis tolerata pro kg Ratte: etwa 2 ccm subcutan.

Das Präparat wurde in der Verdünnung 1:10 je 100 g Ratte in Olivenöl 11-mal und nach einer Pause wegen Materialknappheit in der Verdünnung 1:50 27-mal 10 Ratten in der Inkubationszeit subc. injiziert. Am 150. Tag hatten die Leprome der behandelten Ratten, von denen 9 am Leben geblieben waren, im Mittel die gleiche Größe erreicht wie die Leprome der 9 überlebenden Kontrollen. Das Präparat ist demnach unwirksam bei Rattenlepra.

### Darstellung des 2-Äthyl-4.8-dimethyl-azulens (XVIII).

Äthyl-[2.5-dimethyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester (XII): Aus Äthylmalonester, Natrium und 2.5-Dimethyl-benzylchlorid<sup>13)</sup> in Xylol. Ausb. 65% d. Theorie. Sdp.<sub>0.3</sub> 159—163°.  $n_D^{20}$  1.4910.

α-Äthyl-2.5-dimethyl-hydrozimtsäure (XIII): Durch energische Verseifung und Decarboxylierung von XII. Ausb. 84% d. Theorie.

α-Äthyl-2.5-dimethyl-hydrozimtsäurechlorid (XIV): Aus der Säure XIII durch Kochen mit Thionylchlorid. Ausb. 88% d. Theorie.

2-Äthyl-4.7-dimethyl-indanon-(1) (XV): Aus dem Säurechlorid XIV mit AlCl<sub>3</sub> in Benzol. Ausb. 132 g aus 220 g Säurechlorid (71.5% d. Theorie.). Öl (Sdp.<sub>0.3</sub> 130—135°;  $n_D^{20}$  1.5418), das bald erstarrt. Schmp. 34°.

2-Äthyl-4.7-dimethyl-indan (XVI): Die Reduktion des Indanons XV zum Indan XVI wurde nach Clemmensen<sup>14)</sup> durchgeführt. Sdp.<sub>0.1</sub> 84—85°;  $n_D^{20}$  1.5207. Ausb. 77 g Indan aus 130 g Indanon; ein Teil des Indanons wurde unverändert zurückgewonnen.

Umsetzungsprodukt XVII: Aus 94 g Indan XVI und Diazoessigester bei 130—160°. Es blieb ein Teil des Indans unverändert; dieser wurde noch 2-mal der Reaktion zugeführt. Ausb. 62 g braunes Öl. Sdp.<sub>0.15</sub> 130—160°.

<sup>12)</sup> Wir verdanken diese Prüfung der I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt/M.-Höchst, Chem.-Pharmazeut. Abteilung.

<sup>13)</sup> v. Braun u. Nelles, B. **67**, 1096 [1934].

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1438 [1936].

2-Äthyl-4.8-dimethyl-azulen (XVIII): 62 g Produkt XVII wurden verseift, durch Destillation über 10-proz. Palladium-Kohle<sup>15)</sup> decarboxyliert und dehydriert. Das Rohprodukt wurde in äther. Lösung zur Entfernung saurer Verunreinigungen mit verd. Natronlauge (und verd. Essigsäure) gewaschen und im Hochvakuum fraktioniert. Sdp.<sub>0.1</sub> 120—140°. Ausb. 9 g (27.5% d. Th.) dunkelviolettes, zähflüssiges Öl.

$C_{14}H_{16}$ . Ber. C 91.30, H 8.70. Gef. C 90.03, H 8.73.

Das Pikrat schmolz bei 118—119° (unkorr.).

$C_{20}H_{18}O_7N_2$ . Ber. N 10.17. Gef. N 9.80, 10.00.

Aus der oben erwähnten alkalilöslichen Fraktion konnten wir eine im Hochvakuum über 140° destillierende Säure gewinnen, die nach der Umkrystallisation bei 126—127° (unkorr.) schmolz. Es dürfte das 2-Äthyl-4.7-dimethyl-5-carboxymethyl-indan (XVIIa) (s. S. 1524) sein, das aus der verseiften Verbindung XVII durch Isomerisierung entsteht.

$C_{18}H_{20}O_2$ . Ber. C 77.4, H 8.66. Gef. C 77.30, 77.56, H 8.33, 8.62.

### Bildungsweise des 2-Äthyl-4-methyl-8-methoxy-azulens (XIX) und des 2-Äthyl-4-methyl-azulens (XXI).

2-Methoxy-5-methyl-benzylchlorid<sup>16)</sup>: Wir ließen 122 g *p*-Kresol-methyläther, 200 g 30-proz. Formalin und 600 g rauchende Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff 8 Stdn. reagieren. Danach trennten wir die ölige von der wäbr. Schicht, wuschen mit verd. Sodalösung, trockneten über  $CaCl_2$  und destillierten das Chlormethylierungsprodukt. Die Hauptfraktion siedete bei 116—117° (12 mm).  $n_D^{20}$  1.5427; Ausb. 124 g (82% d. Th.).

Äthyl-[2-methoxy-5-methyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester: Etwas mehr als zwei Mole Äthyl-malonsäure-diäthylester wurden mit 340 g 2-Methoxy-5-methyl-benzylchlorid in 800 g Xylol, in dem 46 g Natrium zerstäubt waren, kondensiert. Das Reaktionsgemisch kochte über Nacht unter Rückfluß im Ölbad. Die Aufarbeitung ergab ein hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>1-0.8</sub> 105—190°. Ausb. 427 g.

$\alpha$ -Äthyl-2-methoxy-5-methyl-hydrozimtsäure: 427 g des Malonesters erhitzen wir mit 415 g 50-proz. Natronlauge und 665 g Alkohol 16 Stdn. am Rückflußkühler zum Kochen. 24 g Sbst. blieben unverseift. Die erhaltene Malonsäure (330 g) erstarrte bei Zimmertemperatur und lieferte durch Decarboxylierung 275 g der substit. Hydrozimtsäure als zähflüssiges Öl.

2-Äthyl-4-methoxy-7-methyl-indanon-(1): Auf 275 g der substit. Hydrozimtsäure wurden bei Wasserbad-Temperatur 275 g Thionylchlorid einwirken gelassen. Wir erhielten 300 g rohes Säurechlorid, das bei Zimmer-Temperatur zu einer Suspension von 149 g  $AlCl_3$  in 370 ccm Benzol getropft wurde. Das Reaktionsgemisch nahm eine dunkle Farbe an und wurde nach mehrstündigem Stehenlassen aufgearbeitet. Von 250 g Rohprodukt trennten wir mit 2-n. NaOH 62 g unverändertes Ausgangsmaterial ab und fraktionierten den Rest mit einer Widmer-Spirale. Die Hauptfraktion destillierte im Hochvakuum bei 123—136° (0.05—0.02 mm). Gelbes Öl. Ausb. 130 g.

2-Äthyl-4-methoxy-7-methyl-indan: Wir führten die Clemmensen-Reduktion des oben erhaltenen Ketons bei Gegenwart von Toluol in zwei Ansätzen durch. Nach der Aufarbeitung erstarrte die Hauptfraktion, die bei 92—103° (0.02 mm) überdestillierte, in der Kälte und wurde aus Methanol umkrystallisiert. Seidige Nadeln vom Schmp. 40.5°; Ausb. 64 g, d. i. 55% d. Theorie.

8.130 mg Sbst.: 12.66 ccm  $n_{D_0}^{20}$ - $Na_2S_2O_3$ . — 4.230 mg Sbst.: 12.68 mg  $CO_2$ , 3.60 mg  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O$ . Ber. C 82.04, H 9.54,  $OCH_3$  16.31. Gef. C 81.75, H 9.52,  $OCH_3$  16.10.

<sup>15)</sup> Otto u. Eichler, B. 55, 2661 [1922].

<sup>16)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 567753, C. 1933 II, 609; I. G. Farbenindustrie A.-G.

2-Äthyl-4-methyl-8-methoxy-azulen (XIX): Zu 64 g des Indan-Derivats wurden bei einer Temperatur von 130—150° 5 ccm Diazoessigester, dann noch 2-mal nach je 3 Stdn. je 5 ccm Diazoessigester und nach 9 Stdn. Reaktionsdauer abermals 4 ccm Diazoessigester, insgesamt 19 ccm Ester, zugegeben. Nachdem die Temperatur noch auf 165° erhöht worden war, destillierten wir das Reaktionsgemisch im Hochvakuum. Es wurden 55.5 g Indan-Derivat zurückgewonnen; diese wurden nach etliche Male, unter geringer Abänderung der Versuchsbedingungen, mit Diazoessigester umgesetzt. Die zwischen 126—196° (0.1 mm) aufgefangene Fraktion, 72 g eines rotbraunen Öles, verseiften wir mit 145 g 50-proz. Natronlauge in 945 ccm Alkohol bei Wasserbad-Temperatur. Nach Entfernung von neutralen Anteilen erhielten wir 40 g rohe Säure, die im Claisen-Kolben im Hochvak. destilliert wurde. Die Destillation war infolge Zersetzung und Verharzung recht verlustreich und lieferte 17 g Rohprodukt, das mit 2 g 10-proz. Palladium-Kohle über freier Flamme rasch destilliert wurde. Das Destillat (14 g) behandelten wir noch einmal mit 1 g Palladium-Kohle in gleicher Weise.

Die Fraktionierung lieferte folgende Anteile:

- 1) Sdp.<sub>0.3</sub> 80—100°: 1.74 g violettes, dünnflüssiges Öl.
- 2) Sdp.<sub>0.3</sub> 110—147°: 4.53 g violettes Öl.
- 3) Sdp.<sub>0.3</sub> 147—160—172—180°: 2.38 g lilafarbenes, zähes Öl.

Bei der chromatographischen Zerlegung der 3. Fraktion bildete sich je eine rotbraune, grau-gelbe, fliederblaue und tintenblaue Zone aus. Die fliederblaue Zone wurde mechanisch von der  $Al_2O_3$ -Säule abgetrennt und mit 120 ccm Methanol im Soxhlet-Apparat extrahiert. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in wenig absol. Äther auf, trocknete über  $Na_2SO_4$ , filtrierte, dampfte den Äther ab und erhielt 0.1 g eines fliederblauen Öles, dessen Analyse angenähert auf ein Methyl-äthyl-methoxy-azulen stimmt.

3.230 mg Sbst.: 9.81 mg  $CO_2$ , 2.41 mg  $H_2O$ .

$C_{14}H_{16}O$ . Ber. C 83.95, H 8.05. Gef. C 82.88, H 8.35.

Absorptionsbanden in Hexan: Sehr stark 640, stark 620, schwach 587.5, 544, sehr schwach 571.5  $\mu$ .

### 2-Äthyl-4-methyl-azulen (XXI).

a) Trinitrobenzolat: Wir reinigten die voranstehend beschriebene 2. Fraktion vom Sdp.<sub>0.3</sub> 110—147° chromatographisch und erhielten 1 g tintenblaues Öl. Zu 0.86 g dieser Substanz gaben wir 1.08 g Trinitrobenzol in 20 ccm 99-proz. Alkohol gelöst. In der Kälte schied sich eine rotbraune Verbindung ab, die aus warmer, halb-gesättigter alkohol. Trinitrobenzol-Lösung umkristallisiert, dunkelbraune Nadelchen von rotbraunem Strich (s. o.) und dem Schmp. 112° bildete. Ausb. 1.08 g.

4.010 mg Sbst.: 8.87 mg  $CO_2$ , 1.71 mg  $H_2O$ . — 5.727 mg Sbst.: 0.555 ccm  $N_2$  (25°, 749 mm).

$C_{19}H_{17}O_6N_3$ . Ber. C 59.51, H 4.47, N 10.96. Gef. C 60.36, H 4.77, N 10.94.

b) Freier Kohlenwasserstoff: Wir erhielten das freie 2-Äthyl-4-methyl-azulen durch Zerlegung des Trinitrobenzolates an  $Al_2O_3$  als violettes Öl von eigenartigem Geruch.

3.395 mg Sbst.: 11.35 mg  $CO_2$ , 2.64 mg  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}$ . Ber. C 91.70, H 8.29. Gef. C 91.23, H 8.70.

Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet: Beobachtung an einer 0.01-mol. Lösung in Pentan; Schichtdicke 5 mm; Lage der Absorptionsbanden vergl. theoret. Teil.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir bestens für die Gewährung eines Forschungsstipendiums (J. Schmidt), der Chemisch-Pharmazeut. A.-G., Bad Homburg, für eine Studienbeihilfe (F. Hüter).