

(ber. 14.28% H₂O) entspricht. Die nochmals umkrystallisierte Verbindung gibt oberhalb 100° stürmisch Wasser ab und schmilzt nach Bräunung zwischen 294—295° (Lit. 295°). $[\alpha]_D^{20}$: $-0.45^\circ \times 15/0.1112 = -60.7^\circ$ (in Pyridin) für die krystallwasserhaltige Verbindung. Die durch Essigsäureanhydrid und Pyridin bereitete Hexaacetylverbindung bildet aus Chloroform + Alkohol feine Nadelchen vom Schmp. 193—194°. $[\alpha]_D^{20}$: $-0.55^\circ \times 10/0.1004 = -54.8^\circ$ (in Chloroform).

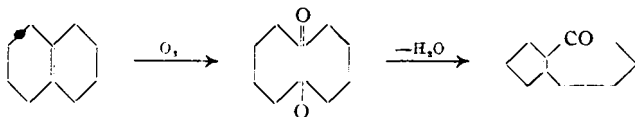
Apigenin: 0.2034 g Apigenin-glykosid-(5) werden mit 10 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Aglykon wird abgesaugt und mit Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert. Die Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 182° (Lit. 182°). Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus demethyliertem Acacetin gewonnenen und acetylierten Triacetyl-Apigenin zeigt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Der „Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchenyi“ danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

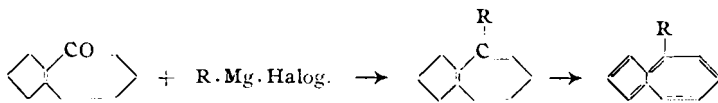
120. Herbert Arnold*): Über die Ringerweiterung bei der Umsetzung von Aminomethyl-hexahydroindanen mit Salpetriger Säure und ihre Bedeutung für die Azulene-Synthese.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 24. Mai 1943.)

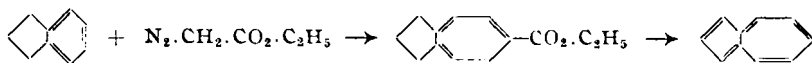
Zur Synthese von Azulenen aus Azulenen sind bisher zwei Verfahren beschrieben worden. Das eine geht vom Cyclopenteno-cycloheptanon aus, das W. Hückel und I. Schnitzspahn¹⁾ auf folgende Weise aus dem $\Delta^{9,10}$ -Octalin dargestellt haben:



Durch Umsetzung mit Alkylmagnesiumhalogeniden haben Pfau und Plattner²⁾ daraus 4-alkylierte Azulene bereitet:



Das zweite Verfahren besteht im wesentlichen in der Anlagerung von Diazoessigester an passend substituierte Indane:



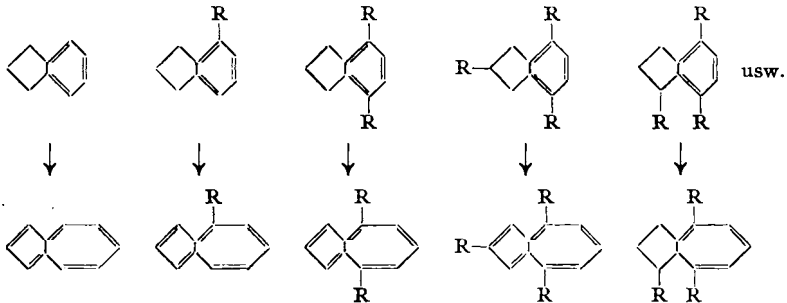
Es ist allgemeinerer Anwendung zugänglich und hat die Darstellung einer Reihe von mono-, di- und trisubstituierter Azulene ermöglicht. Wie

*) Z. Zt. bei der Wehrmacht.

¹⁾ A. 505, 274 [1933].

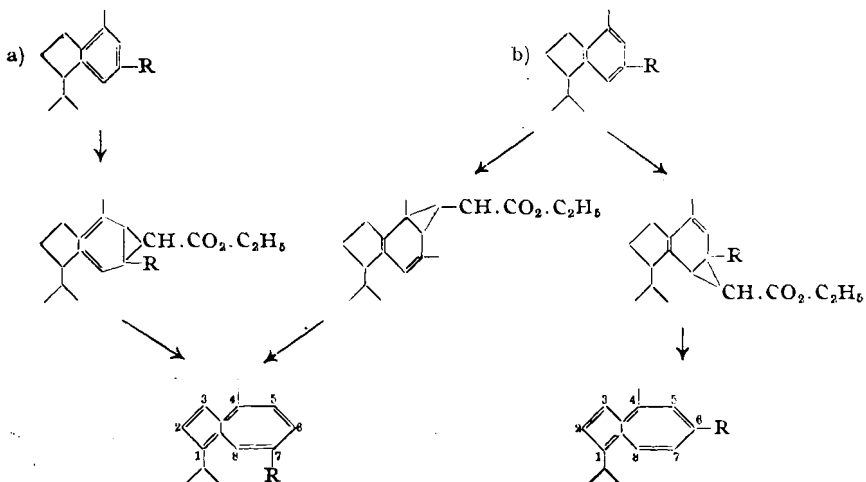
²⁾ Helv. chim. Acta 19, 858 [1936].

Plattner und Roniger³⁾ darlegten, besitzt die „Diazoessigester-Methode“ gewisse Nachteile. Diese bestehen zunächst in den schlechten Ausbeuten, die meistens, bezogen auf das Ausgangsindan, um 1% und darunter liegen; hauptsächlich aber darin, daß die Anlagerung des Diazoessigesters oft nicht eindeutig verläuft. Nach den Erfahrungen von Buchner und Mitarb.⁴⁾ ist diese bei substituierten Benzolen an die Kohlenstoffatome ohne Substituenten begünstigt. Demnach führt diese Art der Ringerweiterung bei denjenigen Indanen zu unzweifelhaften Ergebnissen, die am Benzolring entweder gar nicht oder an den C-Atomen 4 und 7 substituiert sind:



Man erkennt, daß hier, gleichgültig an welcher der zwischen 2 unsubstituierten C-Atomen liegenden Doppelbindungen der Diazoessigester eingreift, in jedem Falle nur die Bildung von einem Azulen möglich ist.

Im Gegensatz hierzu verläuft diese Reaktion uneinheitlich bzw. unklar bei Indanen, die in 5- oder 6-Stellung substituiert sind. So haben Wagner-Jauregg, Arnold und Hüter⁵⁾ bei der Darstellung des 1-Isopropyl-4,7-dimethyl-azulens auf die verschiedenen Anlagerungsmöglichkeiten des Diazoessigesters hingewiesen, denen zufolge in der Endstufe der mit R bezeichnete Alkylrest entweder am C-Atom 6 oder 7 stehen kann:



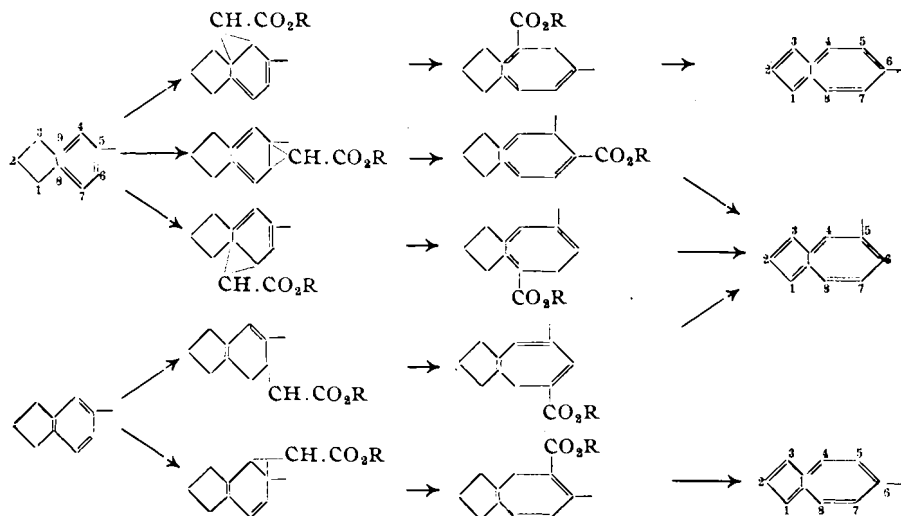
³⁾ Helv. chim. Acta **25**, 590 [1942].

⁵⁾ B. **75**, 1293 [1942].

⁴⁾ A. **377**, 259 [1910].

Dabei ist auch die verschiedene Anordnung der Doppelbindungen, wie sie durch die Formeln a) und b) zum Ausdruck kommt, für den Angriff des Diazoessigesters wesentlich.

Die gleichen Einwände können auch bei der Synthese des 5-Methylazulens nach der Diazoessigester-Methode erhoben werden, worauf Plattner und Roniger³⁾ hingewiesen haben. Nach dem von diesen Autoren angegebenen Schema könnte die Umsetzung des 5-Methyl-indans sowohl zum 5- wie auch zum 6-Methyl-azulen führen:



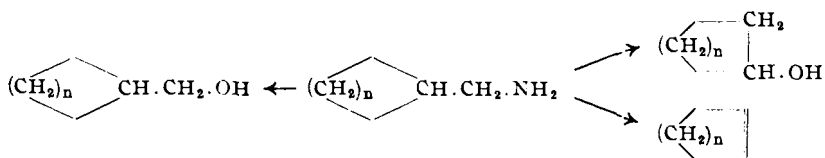
Das bei dieser Synthese erhaltene Azulen ist einheitlich, seine Trinitrobenzol-Verbindung schmilzt bei 151.5⁰, sein Pikrat bei 110.5⁰. Sehr wahrscheinlich kommt ihm die Konstitution eines 5-Methylazulens zu.

Von den 5 möglichen Monomethylazulenen sind bisher außerdem 1-, 2- und 4-Methylazulen dargestellt worden. Plattner hat beim Vergleich der Azulenspektren im Sichtbaren festgestellt, daß die Lage der Absorptionsbanden weitgehend von der Art und vor allem von der Stellung der Substituenten abhängt⁶⁾. Er konnte daraus bei diesen Azulenen gewisse, zwischen Farbe und Konstitution bestehende Gesetzmäßigkeiten ableiten. Von den Monomethylazulenen fehlt noch das 6-Methylazulen, das nach der Diazoessigester-Methode ohne weiteres nicht erhältlich ist. Bei der Bedeutung der Absorptionsspektren für die Konstitutionsaufklärung der natürlich vorkommenden Azulene ist es wichtig, den Einfluß jeder Substitutionsstelle zu kennen. Schon deshalb wäre auch die Synthese 6-alkylierter Azulene wünschenswert.

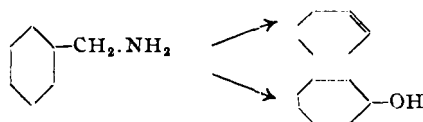
Aussichtsreich erschien eine sinngemäße Anwendung der Ringerweiterungsreaktion von Demjanow⁷⁾ auf passend substituierte cyclische Basen durch Einwirkung Salpetriger Säure auf Cycloalkylmethylamine, wobei neben dem zu erwartenden primären Alkohol in der Hauptsache die Oxyverbindung des nächst höhergliedrigen Cyclopolymethylens entsteht:

⁶⁾ Helv. chim. Acta **24**, 283 E [1941].

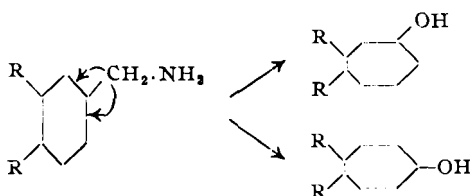
⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 [1903]; C. **1903** I, 828; **1904** I, 1214.



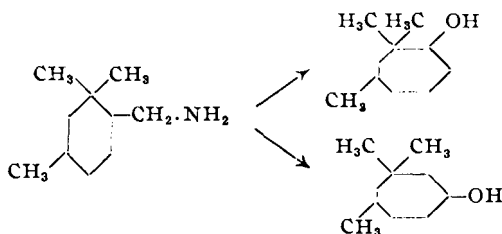
Für die Azulensynthese interessiert besonders die Erweiterung des Sechsrings zum Siebenring, wie sie von Demjanow, sowie von Wallach⁸⁾ und genauer von Ruzicka und Brugger⁹⁾ u. a. am Cyclohexylmethylamin untersucht wurde. Als Hauptprodukte wurden Cyclohepten und Cycloheptanol erhalten:



Bei der Umsetzung substituierter Cyclohexylmethylamine mit Salpetriger Säure ist die Bildung zweier bezüglich der Stellung der Oxygruppe sich unterscheidenden Cycloheptanole denkbar, je nach der Richtung der Umlagerung:



So erhielt H. Barbier¹⁰⁾ bei Anwendung der Demjanowschen Reaktion auf 1.1.3-Trimethyl-6-aminomethyl-cyclohexan die beiden isomeren Alkohole:



Als Ausgangsprodukt für eine Azulensynthese nach dieser Ringerweiterungsreaktion kam das noch unbekannte 5-Aminomethyl-hexahydroindan (V) in Betracht, dessen Synthese vom Hydrinden ausgehend durchgeführt wurde. Bei der Chlormethylierung liefert dieses fast ausschließlich 5-Chlormethylindan¹¹⁾ (I). Daraus konnte über das Nitril II die Indanyl-(5)-essigsäure (III) dargestellt werden. Diese wurde als Äthylester mit Platinoxid in Eisessig

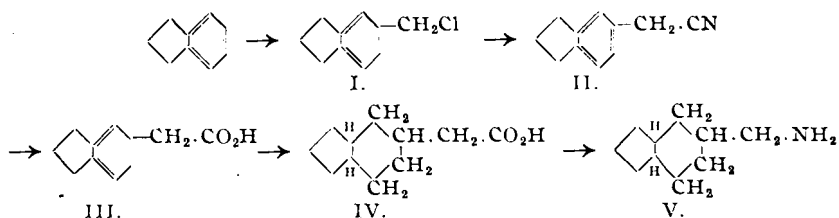
⁸⁾ A. 353, 326 [1907].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 9, 399 [1926].

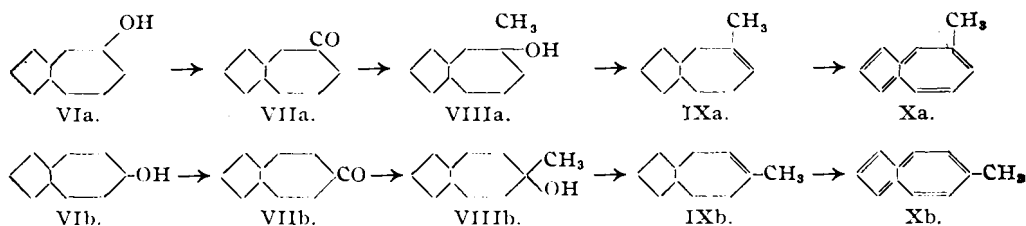
¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 23, 519, 524 [1940].

¹¹⁾ R. T. Arnold, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1405 [1939].

zur Hexahydroindanyl-(5)-essigsäure (IV) hydriert. Der Abbau zum 5-Aminomethyl-hexahydroindan (V) verlief in sehr guter Ausbeute nach den Angaben von M. Oesterlin¹²⁾ mit Stickstoffwasserstoffsäure:



Wie bei H. Barbier waren bei der Umsetzung der Base V mit Salpetriger Säure zwei stellungsisomere Alkohole VIa und VIb zu erwarten, aus denen weiterhin das 5- bzw. 6-Methyl-azulen entstehen könnte:

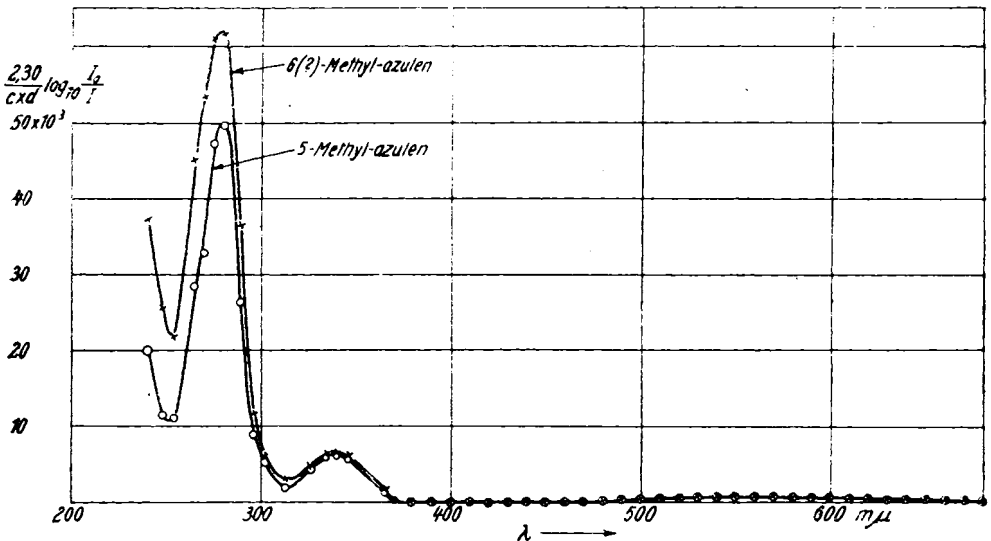


Es zeigte sich aber, daß die Ringerweiterung einheitlich in einer Richtung verläuft. Der höher siedende Anteil des Reaktionsproduktes von V mit HNO_2 bestand hauptsächlich aus dem Cyclopentano-cycloheptanol VIa bzw. b, welches als sekundärer Alkohol bei der Chromsäureoxydation eine Ketonfraktion VIIa bzw. b ergab. Diese lieferte zwei verschiedene Semicarbazone, ein höher schmelzendes (183°) und ein tiefer schmelzendes (163°). Es konnte nun zunächst angenommen werden, daß die Verschiedenheit der beiden Ketone auf der Stellung der Oxogruppe beruhe. Die mit den beiden gereinigten Ketonen einzeln vorgenommenen Umsetzungen führten aber in beiden Fällen zum selben Methylazulen. Der Unterschied zwischen den beiden Ketonen ist deshalb nicht auf die verschiedene Stellung der Oxogruppe, sondern auf *cis-trans*-Isomerie zurückzuführen. Einen ähnlichen Isomeriefall beobachteten W. Hückel und L. Schnitzspahn¹⁾ beim Cyclopentano-cycloheptanon, das durch Hydrierung des Cyclopenteno-cycloheptanons der auf S. 777 angegebenen Formel entsteht. Diese Isomerie entspricht durchaus derjenigen der Dekaline und hat ihren Grund in der Kondensation der beiden hydrierten Ringe. Die Bildung des *cis-trans*-Isomeren-Gemisches erfolgt zweifellos schon bei der Hydrierung der Indanyl-(5)-essigsäure (III). Die Hexahydroindanyl-(5)-essigsäure (IV) läßt sich nämlich in eine feste Säure vom Schmelzpunkt $103\text{--}105^\circ$ und in einen flüssigen Anteil vom gleichen Äquivalentgewicht zerlegen.

Das nach der angegebenen Reaktionsfolge gebildete Azulen besitzt wie das 5-Methyl-azulen (Xa) blaue, deutlich violettstichige Farbe, wird aber auch bei längerem Stehen bei 0° nicht fest, wogegen das 5-Methyl-azulen beim Abkühlen erstarrt. Es riecht typisch naphthalinartig. Seine Trinitro-

¹²⁾ Angew. Chem. 45, 536 [1932].

benzol-Verbindung schmilzt bei 144—145.5°, das Pikrat bei 108—108.5°, einige Grade tiefer als die gleichen Derivate des 5-Methyl-azulens. (Tafel, S. 783) Die Mischprobe des Pikrates mit dem nach Plattner und Roniger dargestellten 5-Methyl-azulen-pikrat (Schmp. 110.5°) schmolz unter Schmelzpunktserniedrigung bei 105°. Danach sollte das gewonnene Azulen mit dem 5-Methyl-azulen (Xa) nicht identisch und, seiner Bildungsweise entsprechend, 6-Methyl-azulen (Xb) sein. Die Absorptionsbanden des erhaltenen Methyl-azulens liegen aber im sichtbaren Spektralbereich genau an den gleichen Stellen wie diejenigen des nach Plattner dargestellten 5-Methyl-azulens (vergl. Versuchsteil, S. 786), desgleichen auch die Maxima der Lichtabsorption im Ultraviolett (338 u. 279 m μ), Abbildung¹³). Deshalb erscheinen noch weitere Versuche zur Identifizierung des nach dem eben geschilderten Verfahren gewonnenen Methylazulens vonnöten, die zu erbringen mir zur Zeit nicht möglich ist.

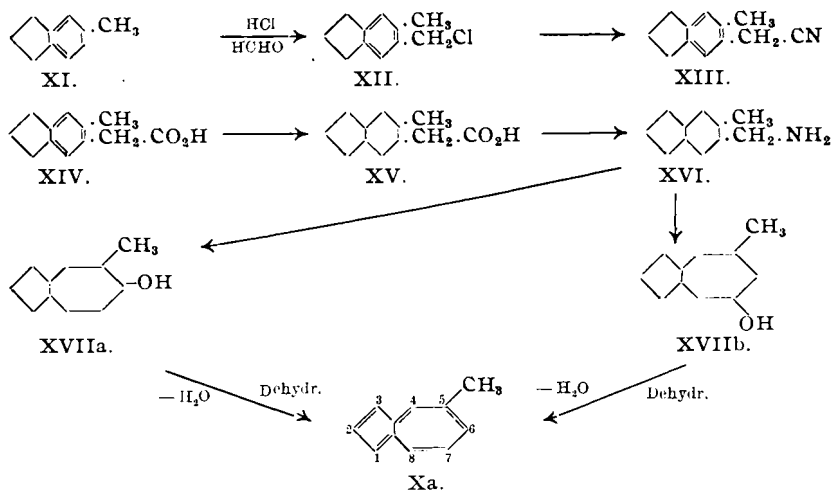


Abbild. 1. Lichtabsorption von 5-Methyl-azulen und 6(?) Methyl-azulen.

Wie schon erwähnt, läßt die Synthese des 5-Methyl-azulens nach der Diazoessigester-Methode zwei Bildungsmöglichkeiten zu, die zum 5- oder zum 6-Methyl-azulen führen könnten. Es wurde daher eine vollkommen eindeutige Synthese des 5-Methyl-azulens auf folgendem Wege durchgeführt (s. das Schema auf S. 783).

Bei der Chlormethylierung des 5-Methyl-indans erfolgt die Substitution in 6-Stellung; dies beweist die Oxydation der Säure XIV, wobei Pyromellithsäure entsteht. Der Abbau der hexahydrierten Säure XV zum Amin XVI erfolgt in guter Ausbeute mit Natriumazid in Schwefelsäure. Beim Erwärmen der Base mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung wird der campherähnliche Geruch der Cyclopentano-cycloheptanole (XVII a und b) wahrgenommen.

¹³) Die Kurven verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. Prof. Dr. R. Kuhn, Heidelberg.



Die Ringerweiterung kann hier wie bei der Synthese des 6-Methyl-azulens in 2 Richtungen verlaufen sein. Beide möglichen Cyclopentano-cycloheptanole, XVIIa und XVIIb, müssen aber nach der Abspaltung von Wasser und anschließender Dehydrierung 5-Methyl-azulen ergeben.

Das über die Phosphorsäure-Additionsverbindung gereinigte und im Vak. destillierte Azulen gab eine Trinitrobenzol-Verbindung vom Schmp. 151° und ein bei $109.5\text{--}110.5^{\circ}$ schmelzendes Pikrat. Die Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Derivaten des nach Plattner und Roniger dargestellten 5-Methyl-azulens zeigten keine Erniedrigung. Das durch Ringerweiterung der Base XVI, Wasserabspaltung und Dehydrierung gewonnene 5-Methyl-azulen ist also identisch mit dem nach der Diazoessigester-Methode aus dem 5-Methyl-indan erhaltenen Azulen.

Vergleicht man an Hand der nachstehenden Tafel die Schmelzpunkte der Trinitrobenzol-Verbindungen und Pikrate der Monomethylazulene, so sieht man, daß je näher die Methylgruppe an der Verknüpfungsstelle des Fünfrings mit dem Siebenring steht, desto höher der Schmelzpunkt des betreffenden Azulenderivats liegt.

Tafel. Schmelzpunkte von Methylazulenen

Azulen	Trinitrobenzol-Verb.	Pikrat
2-Methyl-	$140\text{--}141^{\circ}$	$130\text{--}131^{\circ}$
1-Methyl-	$160\text{--}161^{\circ}$	$134\text{--}135^{\circ}$
4-Methyl-	$177.5\text{--}178^{\circ}$	144°
5-Methyl-	151.5°	110.5°
C(?) -Methyl-	$144\text{--}145^{\circ}$	$108\text{--}108.5^{\circ}$

Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende Hydrinden wurde durch katalytische Hydrierung von Inden mit Palladiumchlorür in Methanol gewonnen.

5-Chlormethyl-indan (I): Eine Mischung von 164 g Hydrinden, 820 ccm Salzsäure (d 1.19) und 164 g 40-proz. Formalin wird unter Rühren

und Einleiten von HCl-Gas 20 Stdn. auf 60—70° erwärmt. Dann wird in Wasser gegossen, mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung neutral gewaschen. Die Fraktion Sdp.₁₂ 125—130° wird nochmals destilliert. Ausb. 120 g. n_D^{20} 1.5610. Das Produkt stimmt mit dem von Plattner u. Roniger³⁾ nach R. T. Arnold¹¹⁾ dargestellten überein.

5-Cyanmethyl-indan (II): Eine Mischung von 120 g 5-Chlormethyl-indan in 800 ccm Äthanol und 92 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser wird 5 Stdn. gekocht. Das durch Eingießen in Wasser und Ausäthern gewonnene Produkt siedet bei 155—160°/14 mm. n_D^{20} 1.5442. Ausb. 100 g.

Indan-essigsäure-(5) (III): 100 g Indanyl-(5)-methylcyanid (II) werden mit einer Mischung von je 80 ccm Wasser, konz. Schwefelsäure und Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann auf Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die gebildete Säure wird mit 8-proz. Kalilauge ausgezogen und durch Säure gefällt. Farblose Nadeln aus Petroläther (75°). Schmp. 112—114°.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 75.00, H 6.82, Äquiv.-Gew. 176.
Gef. „ 75.50, „ 7.13, „ 174.

Indan-essigsäure-(5)-äthylester: Der aus 120 g Indan-essigsäure-(5) mit 800 ccm absol. Äthanol und 30 ccm konz. Schwefelsäure dargestellte Ester siedet bei 155—160°/15 mm. n_D^{20} 1.5205.

Hexahydroindan-essigsäure-(5)-äthylester: Hydriert man 37.5 g Ester in 250 ccm Eisessig mit 0.5 g Platinoxid, so werden in 48 Stdn. 15650 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. 15500 ccm). Nach dem Verdampfen des Eisessigs im Vak. Sdp.₁₄ 138—140°. n_D^{20} 1.4700. Gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung.

Hexahydroindan-essigsäure-(5) (IV): Die durch Verseifen des Esters mit wäbr.-alkohol. Kalilauge erhaltene Rohsäure IV (60 g) lieferte, aus Petroläther (40°) umkrystallisiert, 36 g bei 103—105° schmelzende Säure und weiter 23 g einer auch bei längerem Stehen bei 0° nicht erstarrenden Säure (n_D^{20} 1.4905).

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.50, H 9.50, Äquiv.-Gew. 182.
Feste Säure: Gef. „ 73.15, 72.94, „ 10.05, 10.12, „ 180.
Flüssige Säure: G. f. „ „ 181.7.

5-Aminomethyl-hexahydroindan (V): 45 g der hydrierten Säure werden in 88 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und in einem Dreihalskolben unter 360 ccm trockenem Chloroform unter gutem Durchrühren in dem Maße, wie Gasentwicklung stattfindet, mit 18 g Natriumazid versetzt. Läßt die Gasentwicklung nach, so wird der Kolben in ein Bad von 45° gebracht, nach beendeter Entwicklung der Kolbeninhalt auf Eis gegossen und mit Äther überschichtet. Nun wird mit 10-n. NaOH die Base frei gemacht und ausgeäthert. Trocknen über Kaliumcarbonat und Destillieren. Sdp._{0.3} 84—85°; n_D^{20} 1.4925. Ausb. 33 g.

Hydrochlorid: Das beim Versetzen der absol. äther. Lösung der Base mit äther. Salzsäure ausgefallene Hydrochlorid wird 2-mal aus absol. Alkohol-absol. Äther umkrystallisiert. Schmp. 242—243° (schwache Zersetzung).

$C_{10}H_{20}NCl$. Ber. N 7.38, Gef. N 7.28, 7.28.

Umsetzung des 5-Aminomethyl-hexahydroindans (V) mit Salpetriger Säure:

Bicyclo-[0.3.5]-decanol (VIa oder b): 100 g Base V werden in 46 g Eisessig + 970 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 58 g Natrium-

nitrit in 200 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Gasentwicklung nahezu aufgehört hat. Das abgeschiedene, braune Öl wird in Äther aufgenommen und die äther. Lösung 2-mal mit 1-n. Soda geschüttelt. Dann wird mit verd. Salzsäure gewaschen und bei 14 mm fraktioniert:

- I) 80—90° 17.5 g: Braunfärbung mit Tetranitromethan,
- II) 90—115° 2 g,
- III) 115—130° 68.5 g: Keine Braunfärbung mit Tetranitromethan.

Fraktion I, Bicyclo-[0.3.5]-decen, wird über Natrium destilliert und noch einmal fraktioniert. Fraktion 79—80°/14 mm.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.20, H 11.88. Gef. C 88.31, 88.46, H 11.95, 12.07.

Bicyclo-[0.3.5]-decanon (VIIa oder b): 17 g Bicyclo-[0.3.5]-decanol, Fraktion III, werden in 73 ccm Eisessig bei 65° mit 11.3 g Chromtrioxyd in 95 ccm Wasser + 200 ccm Eisessig in 1 Stde. tropfenweise versetzt. Dann wird noch 3 Stdn. bei 65° weitergerührt, mit Dampf destilliert und das übertriebene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit verd. Sodalösung und verd. Salzsäure werden bei der Destillation im Vak. 9 g einer bei 115—130° übergehenden Haupt-Fraktion erhalten. n_D^{19} 1.4890.

Semicarbazone: Nach Versetzen von 23 g Keton in wenig Äthanol mit einer Lösung von 34 g Semicarbazidhydrochlorid und 30 g Kaliumacetat in wäbr. Alkohol tritt schon bald bei 20° eine krystallinische Abscheidung auf (7 g). Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmp. 183°. Aus der Mutterlauge scheidet Wasser ein Öl ab, das, mit Petroläther (40°) verrieben, erstarrt (7 g) und nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 163° schmilzt.

$C_{11}H_{19}ON_3$. Ber. N 20.10. Gef. (Semicarbazon, Schmp. 183°). N 20.09, 19.89.

$C_{11}H_{19}ON_3$. Ber. N 20.10. Gef. (Semicarbazon, Schmp. 163°). N 20.20, 19.97.

Die aus den beiden Semicarbazonen durch Erhitzen mit wäbr. Oxalsäure regenerierten Ketone haben gleiche Siedepunkte und Brechungsindices: Sdp.₁₂ 110—112°; n_D^{20} 1.4880.

Methyl-bicyclo-[0.3.5]-decanol (VIIIa oder b): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.5 g Magnesium und 3.7 g Methyljodid in 40 ccm absol. Äther wurden 2 g Keton in 20 ccm Äther zugetropft, 5 Stdn. gekocht und mit Eis und Ammoniumchloridlösung zersetzt. Ausb. 2.1 g Carbinol. Sdp.₁₄ 115—117°; n_D^{20} 1.4950.

Bei verschiedenen Ansätzen wurden aus den beiden Ketonen (Schmp. der Semicarbazone 183° und 163°) gleiche Mengen Carbinol mit gleichem Siedepunkt und Brechungsindex erhalten.

Methyl-bicyclo-[0.3.5]-decen (IXa oder b): Je 4 g Carbinol wurden mit 3 g gepulvertem Kaliumbisulfat 10 Min. im Ölbad auf 180° erhitzt, dann in Äther aufgenommen und destilliert: Ausb. 3.1 g. Sdp.₁₄ 95—97°, n_D^{20} 1.4910.

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 87.90, H 12.00. Gef. C 87.85, H 12.30.

Auch die aus den beiden *cis-trans*-isomeren Carbinolen erhaltenen Kohlenwasserstoffe stimmen in ihren physikal. Konstanten überein.

Methylazulen, Methyl-bicyclo-[0.3.5]-decapentaen (Xa oder b): 3.1 g Kohlenwasserstoff IX wurden mit 2.2 g Schwefelpulver in N_2 -Atmosphäre langsam auf 230° erwärmt. Nach 1 Stde. wurde das gebildete Blauöl im Vak. übergetrieben. Ausb. 6 g aus 11 g Kohlenwasserstoff. Durch Vak.-Destil-

lation wurde nach einem blauen bei 70—120°/14 mm übergehenden Vorlauf 2 g einer tiefblauen, bei 120—125°/14 mm siedenden Fraktion erhalten.

Trinitrobenzol-Verbindung: Aus 0.6 g der Fraktion Sdp.₁₄ 120—125° wurden mit 5 ccm einer gesättigten alkohol. Trinitrobenzol-Lösung sofort dunkelbraune Nadeln abgeschieden. Es wurde 2-mal aus mit Trinitrobenzol halb gesättigtem Äthanol, nachher aus reinem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 144—145°.

$C_{17}H_{13}O_6N_3$ (355.1). Ber. N 11.83. Gef. N 11.83, 12.09.

Pikrat: 0.5 g der Azulen-Fraktion Sdp.₁₄ 120—125° wurden mit 4.5 ccm einer gesättigten alkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt und das sich sofort abscheidende Pikrat 2-mal aus mit Pikrinsäure halb gesättigtem Alkohol umkrystallisiert. Schwarze Nadeln, Schmp. 108—108.5°. Mischschmp. mit 5-Methyl-azulen-pikrat (Schmp. 109.5—110.5°) 105—105.5°.

$C_{17}H_{13}O_7N_3$. Ber. C 54.99, H 3.53, N 11.32.
Gef. „ 55.47, 55.53, „ 4.01, 4.03, „ 11.69, 11.60.

Spektrum im sichtbaren Gebiet: Die Zerlegung der 6-Methyl-azulen-trinitrobenzol-Verbindung erfolgte auf chromatographischem Wege beim Durchsaugen der Lösung in Hexan durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Rohr.

Hauptbanden¹⁴⁾: 717 (ff), 679 (ff), 646 (ff), 618 (ff), 591 (f), 567 (mf), 544 (s), 525 (ss), 505 (ss).

Das durch chromatographische Zerlegung der Trinitrobenzol-Verbindung erhaltene Methylazulen ist violettstichig blau und erstarrt auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht. Der Geruch ist naphthalinartig.

Darstellung des 5-Methyl-azulens.

5-Methyl-6-chlormethyl-indan (XII): Ein Gemisch von 100 g 5-Methyl-indan¹⁵⁾, 76 g wäbr. 40-proz. Formalin und 420 ccm Salzsäure (d 1.19) erhitzt man unter dauerndem Rühren und Einleiten von HCl 16 Stdn. auf 60—70°. Dann wird mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Aufarbeiten wird fraktioniert. Sdp.₁₂ 142—144°. Ausb. 87.5 g. $n_D^{17.5}$ 1.5650.

$C_{11}H_{13}Cl$ (180.6). Ber. Cl 19.7. Gef. Cl 20.01, 20.36.

5-Methyl-6-cyanmethyl-indan (XIII): Aus 60 g des Chlormethylproduktes wurden durch Erhitzen mit 43 g KCN in 100 ccm H₂O und 500 ccm Alkohol 50 g 5-Methyl-6-cyanmethyl-indan erhalten. Sdp.₁₄ 165—170°. n_D^{20} 1.5480.

[5-Methyl-indanyl-(6)]-essigsäure (XIV): 50 g Nitril XIII wurden mit einem Gemisch von je 45 ccm konz. H₂SO₄, Eisessig und H₂O 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Säure aus dem Äther mit 8-proz. Kalilauge ausgezogen und durch Ansäuern des alkal. Auszuges abgeschieden. Ausb. 45 g. In Lösung tiefblaue Fluorescenz. Nach 3-maligem Umkrystallisieren (Tierkohle) aus Petroläther (Sdp. 75°), Schmp. 134—135°.

$C_{12}H_{14}O_2$. Gef. Äquiv.-Gew. 190.3. Ber. Äquiv.-Gew. 190.1.

Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure und aus verd. Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 145° (federförmig angeordnete Nadelchen).

¹⁴⁾ Die in Klammern hinter jeder Wellenlänge angegebenen Bezeichnungen bedeuten: ff = sehr stark, mf = mittelstark, f = stark, s = schwach, ss = sehr schwach.

¹⁵⁾ Darstellung: Plattner u. Roninger, Helv. chim. Acta **25**, 590 [1942].

Zur Oxydation wurde 1 g der Säure vom Schmp. 134—135° mit 5 ccm Salpetersäure (d 1.42) im Bombenrohr 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingeengt und 2-mal aus Wasser umkristallisiert. Kurze rhombische Prismen, die bei 278° schmolzen (Erweichen ab 250°). Nach den Angaben der Lit. liegt der Schmelzpunkt der Pyromellithsäure bei 273—275°.

[5-Methyl-hexahydroindanyl-(6)]-essigsäure (XV): Zur Hydrierung wurde die [5-Methyl-indanyl]-essigsäure in den Äthylester übergeführt (Sdp.₁₂ 163—164°; n_D^{25} 1.5255). 36 g Ester in 250 ccm Eisessig mit 1 g Platinoxyd hydriert nahmen in 3 Tagen 13600 ccm H₂ auf. Ber. 13440 ccm Wasserstoff.

Der Hexahydroester siedet bei 149—150°/12 mm; n_D^{18} 1.4750; mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. Die durch Verseifung erhaltene freie Säure ist ein zähflüssiges Öl, das auch bei 0° nicht erstarrt. Sdp._{0.4} 163—165°; n_D^{19} 1.4932.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.50, H 10.20. Gef. C 73.96, 74.11, H 10.33, 10.26.

5-Methyl-6-aminomethyl-hexahydroindan (XVI): 50.5 g Säure XV in 100 ccm konz. H₂SO₄ werden mit 450 ccm Chloroform überschichtet. Unter energischem Rühren und Anwärmen auf 45° werden nach und nach 20.3 g Natriumazid eingetragen. Wenn die Gasentwicklung völlig aufgehört hat, nach etwa 4 Stdn., wird auf Eis gegossen, mit Äther überschichtet und nach dem Verdünnen mit Wasser mit 10 ccm Natronlauge alkalisch gemacht. Die äther. Schicht wird abgetrennt, über Na₂CO₃ getrocknet und die Base im Hochvak. destilliert. Sdp._{1.5} 100—102°; n_D^{15} 1.4970.

Umsetzung des 5-Methyl-6-aminomethyl-hexahydroindans mit Salpetriger Säure: 35 g der Base XVI werden in 30 g Eisessig + 400 ccm Wasser gelöst und mit 19 g Natriumnitrit in 65 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und dieses mit 2-n. Soda gewaschen. Bei der Destillation unter 12 mm wurden folgende Fraktionen erhalten:

I) 91—100° 7 g, n_D^{20} 1.4860. II) 100—115° 3.5 g, n_D^{20} 1.4870. III) 115° bis 135° 14.5 g, n_D^{20} 1.4888. IV) 135—143° 4.5 g, n_D^{20} 1.4865.

Die Fraktionen III und IV bestanden in der Hauptsache aus den Cyclopentano-cycloheptanolen XVIIa und XVIIb.

3-Methyl-bicyclo-[0.3.5]-decen: Die vereinigten Fraktionen III und IV (19 g) wurden mit 12 g Kaliumbisulfat 20 Min. auf 200° erhitzt und anschließend bei 12 mm destilliert: I) 90—100°, n_D^{18} 1.4890. II) 100—140° (unveränderter Alkohol).

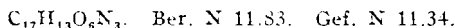
Durch weiteres Erhitzen der Fraktion II mit KHSO₄ konnte die Wasserabspaltung vervollständigt werden. Im ganzen wurden 11 g Methyl-cyclopentanocyclohepten (Fraktion I) erhalten.

5-Methyl-azulen (Xa): 1.3 g Methylcyclopentanocyclohepten wurden mit 0.85 g Schwefel im schwachen N₂-Strom 1 Stde. auf 230—240° erhitzt und das gebildete Azulen im Vak. übergetrieben. Ausb. aus 11 g Kohlenwasserstoff insgesamt 5 g Blauöl.

Reinigung: Die Azulenfraktion wird in 100 ccm Petroläther (40°) gelöst und mit 50 ccm H₃PO₄ (89-proz.) geschüttelt, bis die Petrolätherschicht farblos ist. Die abgetrennte Phosphorsäure-Schicht wird mit Eis, dann mit Äther und Wasser versetzt, durchgeschüttelt und die äther. Schicht

für sich mit Wasser gewaschen. Das 5-Methyl-azulen wird bei 14 mm überdestilliert. Ausb. 150 mg.

Trinitrobenzol-Verbindung: 50 mg 5-Methyl-azulen + 78 mg Trinitrobenzol werden mit wenig absol. Alkohol aufgeköcht. Das Rohprodukt wird 2-mal aus Alkohol (mit Trinitrobenzol gesättigt) umkristallisiert, dann aus reinem Alkohol; Schmp. 151°. Keine Schmelzpunktserniedrigung im Gemisch mit der Trinitro-Verbindung eines nach Plattner und Rouinger hergestellten 5-Methyl-azulens.



Pikrat: 40 mg 5-Methyl-azulen + 65 mg Pikrinsäure in wenig Äthanol aufgeköcht. 3-mal aus mit Pikrinsäure halb gesättigtem Äthanol umkristallisiert; Schmp. 109.5—110.5°. Mischschmelzpunkt mit 5-Methyl-azulen-pikrat nach Plattner und Rouinger 109.5—110.5°.

Frl. E. Friß danke ich für geschickte und sorgfältige Mitarbeit bei den Versuchen, der Firma Chemiewerk Homburg A.-G., Frankfurt a. M., für die Überlassung von Diazoessigester.

121. Friedrich Klages: Die „Siedezahl“, eine neue additive Molekularkonstante.

Aus d. Chem. Laborat. d. Universität München.
(Eingegangen am 1. März 1943.)

Im Gegensatz zu den bekannten additiven Molekularkonstanten, wie etwa dem Parachor, dem Molvolumen, der magnetischen Suszeptibilität, der Molekularrefraktion usw., bereitete eine exakte Berechnung des Siedepunktes auf leicht verständlicher physikalischer Grundlage infolge der vielseitigen und unübersichtlichen gegenseitigen Beeinflussung der verschiedenen Molekülteile bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Doch sind im Laufe der Zeit eine Reihe recht brauchbarer empirischer Rechenverfahren entwickelt worden.

Von diesen stellte den ersten Schritt in Richtung auf die hier besonders interessierende Möglichkeit einer additiven Siedepunktberechnung eine Beobachtung von J. Walker¹⁾ aus dem Jahre 1894 dar, nach der sich die absoluten Siedetemperaturen (T) der Glieder zahlreicher homologer Reihen recht gut durch die Gleichung:

$$T = a \cdot M^b \quad (1)$$

wiedergeben lassen, in der M das Molekulargewicht und a und b zwei willkürliche, für jede Reihe neu zu bestimmende Konstanten bedeuten. b schwankt zwischen 0.322 und 0.54 und nimmt z. B. für die Paraffine, in Übereinstimmung mit der später gegebenen Ableitung, recht genau den Wert 0.5 an.

Auf dieser Arbeit fußend hat nun C. R. Kinney²⁾ seit 1938 in einer Reihe von Veröffentlichungen erstmals ein additives Berechnungssystem für die Siedepunkte organischer Verbindungen entwickelt. Er ging davon aus, daß in Gl. 1 der Exponent b in den meisten Fällen nahezu den Wert $\frac{1}{3}$ annimmt (was übrigens nicht stimmt, denn in Wirklichkeit wird viel häufiger der Wert $\frac{1}{2}$ angenähert) und leitete daraus auf empirischem Wege die kubische Gleichung:

$$t = 230.14 + \sqrt[3]{B} - 543 \text{ bzw. für absol. Temp.: } T = 230.14 + \sqrt[3]{B} - 270 \quad (2)$$

ab, in der B ($=$ b. p. n. = boiling point number, im folgenden wörtlich übersetzt als „Siedepunktzahl“) eine additiv aus empirisch ermittelten „Atom-“ und

1) Journ. chem. Soc. London **65**, 193, 725 [1894].

2) Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 3032 [1938]; **61**, 3236 [1939]; Ind. engin. Chem. **32**, 559 [1940]; **33**, 791 [1941]; Journ. org. Chemistry **6**, 220 [1940].