

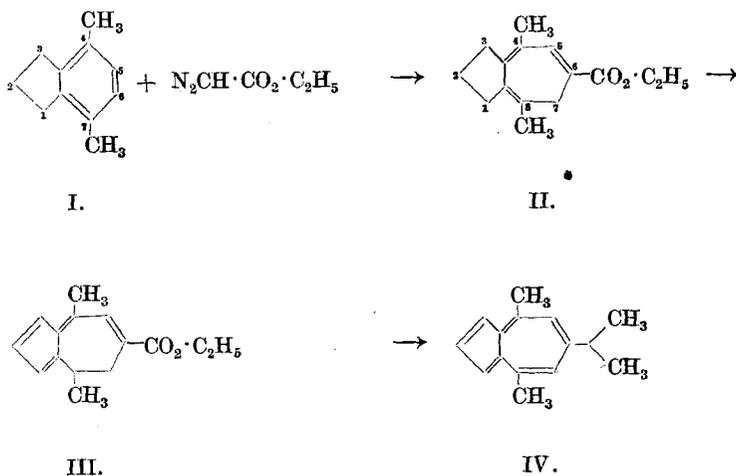
19. Herbert Arnold: Untersuchungen zur Darstellung 6-alkylierter Azulene (II.)*: Dehydrierung des Cyclopentano-cycloheptadienyl-methanols.

[Aus der Chemischen Abteilung des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts
„Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
am 13. Februar 1945.)

Es wird ein abgeändertes Azulen-Darstellungsverfahren beschrieben, das darin besteht, daß der bei der Anlagerung von Diazoessigester an Indan gebildete Ester mit Natrium und Äthylalkohol zum entsprechenden primären Alkohol reduziert und dieser der katalytischen Dehydrierung mit palladierter Tierkohle unterworfen wird. Aus Indan wurde auf diese Weise ausschließlich das bereits bekannte 5-Methyl-azulen erhalten, woraus sich ergibt, daß Indan in der angegebenen Kekulé-Form mit Diazoessigester in Reaktion tritt.

Wie schon mehrfach dargelegt wurde¹⁾, hat sich die Diazoessigester-Methode in der üblichen Form, wie sie von A. St. Pfau und Pl. A. Plattner erstmalig zur Vetivazulen-Synthese angewandt wurde²⁾, zur Bereitung von 6-alkylierten Azulenen als unbrauchbar erwiesen. Dagegen konnten Pl. A. Plattner und H. Roniger³⁾ durch sinngemäße Abänderung dieses Verfahrens in einwandfreier Weise zu einem 6-alkylierten Azulen gelangen. Bei dem von ihnen als Ausgangsstoff gewählten 4,7-Dimethyl-indan liegen die Konstitutionsverhältnisse für eine 5,6-Addition des Diazoessigesters im Sinne der nachstehend wiedergegebenen Formelreihe besonders günstig:



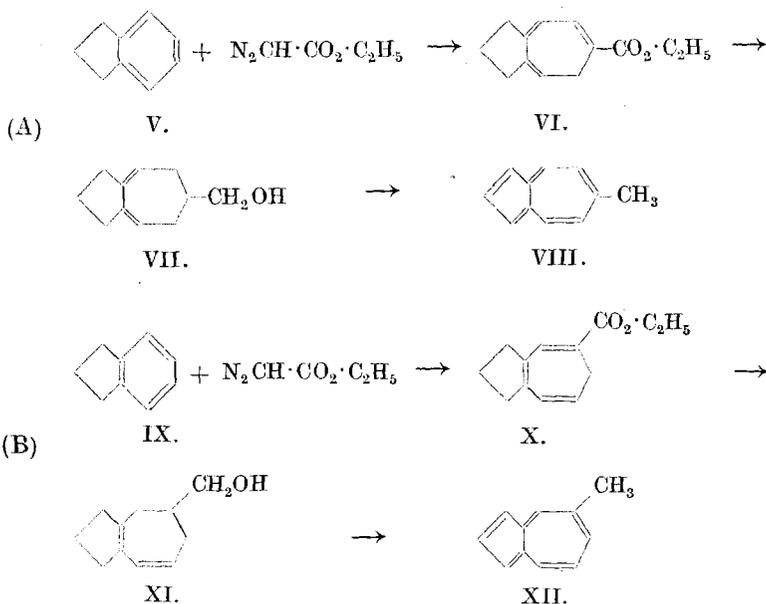
Man erkennt, daß das bei der Ringerweiterung zwischen den C-Atomen 5 und 6 eintretende Kohlenstoffatom gleichzeitig Träger der Isopropylgruppe

*) I. Mitteil.: B. 76, 777 [1943].

1) Helv. chim. Acta 25, 590 [1942]; Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold u. F. Hüter, B. 75, 1293 [1942]; H. Arnold, Chemie 56, 7 [1943].

2) Helv. chim. Acta 22, 202 [1939]. 3) Helv. chim. Acta 26, 905 [1943].

ist. Ein ähnliches, aber wesentlich einfacheres Verfahren, das die Einführung einer Methylgruppe erlaubt, ergibt sich, wenn man das Diazoessigester-Anlagerungsprodukt, z. B. die aus Hydrinden dargestellte Carbäthoxy-Verbindung VI, nach Bouveault-Blanc reduziert und den entstandenen Alkohol VII dehydriert. Die Umsetzung kann nach A oder B verlaufen:



Nun ist auf diese Weise erhaltenes Azulen identisch mit dem von Plattner und Roniger⁴⁾ sowie mit dem von H. Arnold⁵⁾ nach dem Demjanowschen Ringerweiterungsverfahren dargestellten 5-Methyl-azulen (XII). Damit ist bewiesen, daß die Anlagerung des Diazoessigesters an den C-Atomen 4 und 5 des Hydrindens (IX) stattgefunden hat, die Synthese also nach B verlaufen ist. Dies ist aber nur möglich, wenn in dem als Ausgangsprodukt benutzten Hydrinden die Anordnung der Doppelbindungen nach IX vorliegt. Träfe die von W. H. Mills und I. G. Nixon⁶⁾ für das nicht substituierte Hydrinden angegebene Kekulé-Form V zu, dann hätte sich entsprechend A 6-Methyl-azulen bilden müssen. Man gelangt so zu der interessanten Feststellung, daß im 4,7-Dimethyl-indan die eine, im unsubstituierten Indan die andere der beiden möglichen Kekulé-Formen bevorzugt ist bzw. mit Diazoessigester reagiert:

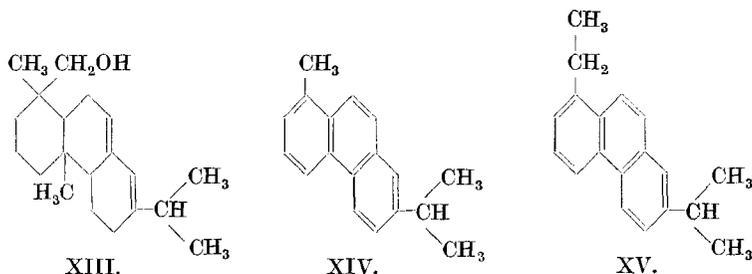


⁴⁾ Helv. chim. Acta 25, 590 [1942]. ⁵⁾ B. 76, 777 [1943].

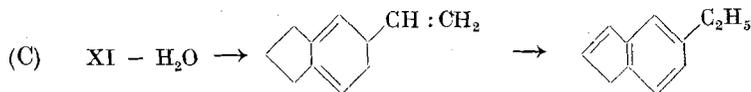
⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1930, 2510.

Bei der Reduktion der Carbäthoxy-Verbindung X zum entsprechenden Alkohol XI wird auch die dem substituierten Kohlenstoffatom benachbarte Doppelbindung hydriert. Dieser Alkohol besitzt einen starken, an Hyazinthen erinnernden Geruch. Bei der Dehydrierung, die sowohl mit Schwefel als auch mit palladierter Tierkohle gelingt, bildet sich dann unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und Absättigung der primär entstandenen extracyclischen Doppelbindung das Monomethylazulen. Die Ausbildung der Methylgruppe kann entweder durch Wanderung der durch die Wasserabspaltung entstandenen Doppelbindung in den Ring oder durch die bei Dehydrierungen von Terpenen schon mehrfach beobachtete Seitenkettenhydrierung erklärt werden.

Um diesen Vorgang genauer kennenzulernen, wurde versucht, die Umwandlung des Alkohols XI in das Azulen in zwei getrennten Stufen durchzuführen. Es zeigte sich aber, daß das Dehydratisierungsprodukt des Alkohols, das man durch Erwärmen mit Kaliumhydrogensulfat erhielt, sich nicht mehr zum Azulen dehydrieren ließ. Es scheint hier ein ähnlicher Vorgang stattgefunden zu haben wie ihn L. Ruzicka u. J. Meyer⁷⁾ bei der Dehydrierung des Abietinols beobachtet haben. Sie erhielten bei der direkten Dehydrierung des Abietinols (XIII) Reten (XIV), nach vorheriger Dehydratisierung des Abietinols jedoch Homoretin (XV):



Die bei der Wasserabspaltung aus dem Abietinol eintretende Retropinakolin-Umlagerung zu einem Äthyl-Derivat könnte im Falle des Cyclopentano-cycloheptadienyl-methanols (XI) zu einer Ringverengung im Sinne der unter C angegebenen Richtung verlaufen sein. Bei der dann nachträglich vorgenommenen Dehydrierung wird infolgedessen nicht Azulen, sondern Äthylinden gebildet:



Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, kann man mit Hilfe dieses neuartigen „methylierenden Diazoessigesterverfahrens“ auf einfache Weise eine Methylgruppe in den Siebenring einführen. Der größte Vorteil liegt jedoch, wie weitere Versuche zeigen werden, darin, daß es auf diesem Wege ge-

⁷⁾ Helv. chim. Acta 5, 581 [1922].

lingt, auch 6-alkylierte Azulene herzustellen. Entscheidend wird dabei immer die Feststellung sein, welche der beiden möglichen Kekulé-Formen bei den zur Anwendung gelangenden mono- und dialkylierten Indanen in Reaktion tritt, d. h. ob konstitutionell die Voraussetzungen für die Bildung von 6-Alkyl-azulenen gegeben sind.

Beschreibung der Versuche.

Das zur Anwendung gebrachte Indan (Hydrinden) wurde durch katalytische Hydrierung von Inden frisch dargestellt. Zur Reinigung wurde es einmal über Natrium im Vak. destilliert.

Anlagerung von Diazoessigester an Hydrinden.

Zu 150 g Hydrinden wurden bei 140° 60 g Diazoessigester im Verlauf von 1 Stde. zugetropft. Dann wurde die Temperatur innerhalb 3 Stdn. langsam auf 180° gesteigert. Bei der sich anschließenden Fraktionierung im Hochvak. wurde die bei 125—145°/0.2 Torr übergehende Fraktion bei drei Ansätzen in einer Menge von 100 g erhalten. Sie wurde ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet.

4-Oxymethyl-1.2-trimethylen-cycloheptadien-(1.6) (XI).

Eine Lösung von 75 g der rohen Esterfraktion in 500 ccm absol. Äthanol wurde auf 58 g in einem Kolben auf 100° vorgewärmtes Natrium gegossen. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde unter Zusatz von weiteren 200 ccm absol. Äthanol und Erhitzen das Natrium völlig gelöst. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, und das Äthanol im Vak. verdampft. Das abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Reaktionsprodukt (40 g = 70% der theoret. Ausbeute) wurde fraktioniert:

I)	108—110°/1 Torr	21.5 g	n_D^{22}	1.5260,
II)	112—113°/1 Torr	6 g	n_D^{22}	1.5330,
III)	113—115°/1 Torr	16 g	n_D^{22}	1.5380.

Fraktion I und II waren farblose Öle mit stark hyazinthenartigem Geruch.

$C_{11}H_{16}O$ (164.1). Ber. C 80.44, H 9.82.

Gef. C 80.36, 80.09, H 9.91, 10.00 (Fraktion I).

5-Methyl-azulen (XII).

Dehydrierung mit Schwefel: In schief gestellten Claisen-Kölbchen wurden 2 g der Fraktion I mit 800 mg Schwefelpulver allmählich auf 320 bis 330° erhitzt und nach Beendigung der Schwefelwasserstoff-Entwicklung das gebildete Blanöl bei gewöhnlichem Druck übergetrieben.

Das rohe Azulen zeigte nach dem Auswaschen und Trocknen in Hexan folgendes Spektrum: 717ff, 681f, 648f, 619ff, 593f, 568mf, 545m, 526s, 507ss⁸⁾.

Dehydrierung mit Palladium-Kohle: Auf 1 g 15-proz. Palladium-Kohle, die in einem Claisen-Kölbchen von 25 ccm Inhalt auf 380° erhitzt

⁸⁾ Die Bezeichnungen ff, f, mf usw. betreffen die Stärke der Banden; siehe dazu Pl. A. Plattner, *Helv. chim. Acta* **24**, 283 E [1941].

war, ließ man pro Min. etwa 6 Tropfen der Fraktion I auftropfen. Nachdem auf diese Weise 21.5 g des Alkohols dehydriert waren, wurde das tiefblaue Destillat in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Bei 14 Torr wurden neben einem geringen Vorlauf 9 g bei 135—139° übergehende Azulen-Fraktion erhalten. Als Rückstand blieb ein dunkelgrünes Öl. Die beim Aufkochen von 9 g Azulenfraktion und 2 g Trinitrobenzol in wenig reinem Alkohol erhaltene Trinitrobenzol-Verbindung wurde in Hexan an Aluminiumoxyd zerlegt. Dabei wurden 150 mg reines 5-Methyl-azulen erhalten.

Trinitrobenzol-Verbindung: Die aus 150 mg 5-Methyl-azulen und 150 mg Trinitrobenzol erhaltene Trinitrobenzol-Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 151—152°. Die Mischprobe mit dem nach Plattner u. Roniger³⁾ bereiteten 5-Methyl-azulen schmolz bei 151—152°.

Spektrum in Hexan: 718 f, 681 f, 648 f, 618 f, 590 f, 567 mf, 547 m, 527 s.

Auch Fraktion III (S.126) ergab bei der Dehydrierung Azulen, aber mit wesentlich geringerer Ausbeute.

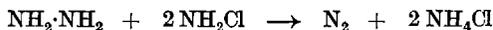
20. Paul Pfeiffer und Hans Simons: Beitrag zur Darstellung des Hydrazins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.]

(Eingegangen am 30. August 1946.)

Bei der Raschigschen Synthese des Hydrazins aus Ammoniak und Hypochloriten läßt sich der Leimzusatz durch einen Zusatz von Trilon B, welches im Gegensatz zum Leim eine echte wässrige Lösung gibt, ersetzen. Trilon B fängt die in der Reaktionsflüssigkeit stets vorhandenen Kupfer-Ionen weg, welche die Hydrazinbildung verhindern.

Bekanntlich stellt man das Hydrazin nach Raschig durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Ammoniak bei Gegenwart von Leim dar. Der Zusatz von Leim soll verhindern, daß das gebildete Hydrazin mit dem primär entstandenen Chloramin nach der Gleichung:



reagiert und so wieder zersetzt wird. Der Leim ist also gewissermaßen ein negativer Katalysator für diese schädliche Reaktion. Seine Wirkung beruht nach M. Bodenstein darauf, daß er die in den Reagenzien vorhandenen Schwermetall-Ionen, vor allem die Kupfer-Ionen bindet. Sie sind es, die die Reaktion zwischen Hydrazin und Chloramin in Gang bringen bzw. beschleunigen¹⁾. Falls die Auffassung von Bodenstein über die Wirkung des Leimes zutrifft, so muß man ihn durch solche Verbindungen ersetzen können, die wie der Leim mit Kupfer stabile Komplexe geben, sich aber im Gegensatz zum Leim in Wasser

¹⁾ Siehe K. A. Hofmann und U. R. Hofmann, Anorgan. Chemie, IX. Aufl., S. 134.