

*5-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) (IV)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 41.5°, Sdp.<sub>0.7</sub> 70–72°. Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften sehr ähnlich denen von III.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON (121.1) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.66 H 6.09 N 11.40

Derivate von III und IV (Schmelzpunkte)

	III	IV		III	IV
Pyridoin	107°	126°	Thiosemicarbazon	209°	220.5°
Pyridil	105°	—	Phenylhydrazon	160°	160°
Carbonsäure	118°	124.5°	Tetrahydroimidazol	161.5°	152.5°
Oxim	151°	158.5°	Cyanhydrin	—	66°
Semicarbazon	197°	208.5°			

*3-Hydroxy-pyridin-aldehyd-(2) (V)*: Das Ausgangsmaterial, *2-Methyl-3-hydroxy-pyridin*, wurde aus 2-Acetyl-furan und Ammoniak nach H. RAPOPORT und E. J. VOLSCHECK<sup>9)</sup> dargestellt. Über 15 ccm Oxydationskatalysator<sup>2)</sup> leitete man bei 380° pro Stde. die Dämpfe von 2.5 g *2-Methyl-3-hydroxy-pyridin* und von 100 ccm Wasser sowie 20 l Luft. Dem im Kühler abgeschiedenen tiefblauen Kondensat entzog man den Aldehyd mittels Chloroforms. Dessen dunkelgefärbter krist. Rückstand lieferte aus Benzin blaßgelbe Kristalle von starkem, an Salicylaldehyd erinnerndem, aber stechem Geruch. Der Aldehyd läßt sich auch durch Sublimation oder Destillation i. Vak. reinigen. Schmp. 83°. Die Chloroformlösung des Aldehyds verursacht auf der Haut tiefgrüne, nicht entfernbare Flecke, die aber erst nach einigen Stdn. hervortreten; offenbar reagiert der Aldehyd dabei mit dem Zelleiweiß. Aus 10 g Ausgangsmaterial erhielt man 3 g Rohaldehyd, entspr. 26.5% Ausbeute.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N (123.1) Ber. C 58.53 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.31 H 4.09 N 11.50

Das Oxim des *3-Hydroxy-pyridin-aldehyds-(2)* wurde in üblicher Weise hergestellt und kristallisierte in nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 171° (Lit.<sup>6)</sup>: 170°). Die wäßrige Lösung des Oxims zeigt auch in starker Verdünnung intensiv blaue Fluorescenz.

*3-Hydroxy-pyridin-carbonsäure-(2)*: Ca. 0.1 g des *Hydroxy-aldehyds V* wurde mit 3 ccm 10-proz. Hydroperoxyd auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Es bildete sich *3-Hydroxy-pyridin-carbonsäure-(2)* in farblosen Kristallen vom Schmp. 216–218° (Lit.<sup>7)</sup>: 218–220°).

WILHELM TREIBS

Über bi- und polycyclische Azulene, XXVIII<sup>1)</sup>

OXYDATIONSREAKTIONEN AN AZULENEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 5. März 1957)

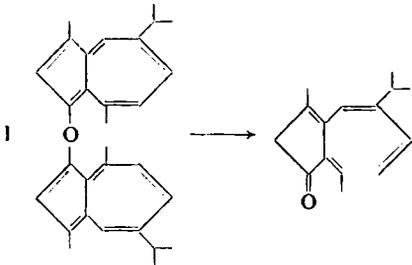
Guajazulen gibt a) mit Selendioxyd in Aceton Diguajazulenyl-äther und Guajazulen-aldehyd-(1), b) mit Permanganat in Aceton Dihydroxy-guajazulen und c) bei der Autoxydation den gleichen Diguajazulenyl-äther wie bei a). Vergleichsweise wurde das 3-Benzoyl-guajazulen nach Friedel-Crafts aus Guajazulen dargestellt.

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. **78**, 2451 [1956].

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: W. TREIBS und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **603**, 145 [1957].

Ganz allgemein wurde bei Oxydationsversuchen an bicyclischen Azulenen von uns die Erfahrung gemacht, daß die Ausbeuten an definierten Derivaten mit wachsender Alkylsubstitution zunehmen.

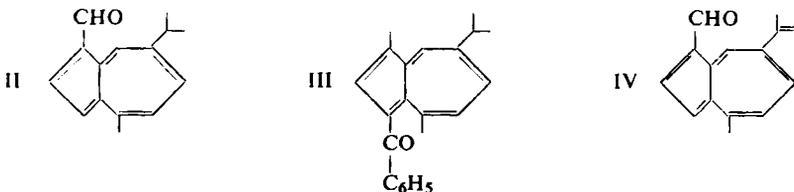
a) *Selendioxyd-Oxydation*: Bei Behandlung von Guajazulen mit Selendioxyd in Aceton erhielten wir bisher zwei definierte Oxydationsprodukte:  $\alpha$ ) als Hauptprodukt einen blauen *kristallisierten Diguajazulenyl-äther (I)*,  $C_{30}H_{34}O$ : Schmp. 200–201°,



der im UV das typische Bandenspektrum der Azulene, im sichtbaren Gebiet fast die gleiche Absorptionskurve wie Guajazulen ergibt, welche aber um 160–200 Å bathochrom verschoben ist (Maxima 7300, 6750, 6230 Å). Beide Haftstellen des Äthersauerstoffs dürften am C-Atom 3 der beiden Guajazulenylreste angreifen. Der Äther wird bereits bei Zimmertemp. durch alkoholische Säuren und Laugen langsam unter

Isomerisierung des zunächst entstehenden Azulenols (wohl zum unbeständigen isomeren ungesättigten Keton) verseift.

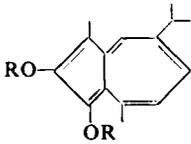
$\beta$ ) in geringerer Menge einen beständigen, schön kristallisierten *Guajazulenylaldehyd (II)*,  $C_{15}H_{16}O$ , vom Schmp. 88.5–89.5°; sein Absorptionsspektrum im UV ist mit den Spektren des 3-Acetyl- und des 3-Benzoyl-guajazulens (III) vom Schmp. 121.5° (erstmalig von uns aus Guajazulen, Benzoylchlorid und  $AlCl_3$  dargestellt) fast identisch. Sein sichtbares Spektrum (Banden bei 6800, 6200, 5725 Å) stimmt fast mit den Spektren des 3-Acetyl- und des 3-Benzoyl-guajazulens (III) (6800, 6100, 5700 Å) überein und ist gegenüber dem des Guajazulens um 300 bis 500 Å hypsochrom verschoben. Der oxydative Angriff des  $SeO_2$  hat demnach zweifellos an der Methylgruppe in 1-Stellung stattgefunden und zum *4-Methyl-7-isopropyl-azulen-aldehyd-(1) (II)* geführt, der wegen seiner Beziehungen zum bakteriostatisch wirksamen Lactaroviolin<sup>2)</sup> (IV), einem natürlich vorkommenden Azulenylaldehyd, interessant ist, und der ein Dinitrophenylhydrazon (braunviolette Blättchen) vom Schmp. 281° gibt.



b) *Permanganat-Oxydation*: Ältere Versuche, Guajazulen mit Permanganat zu oxydieren, führten zu kleinen unspezifischen Bruchstücken. Wir fanden, daß unter geeigneten Bedingungen Kaliumpermanganat Guajazulen in Aceton gerichtet angreift, wobei die roten Nadeln des beständigen *Dihydroxy-guajazulens (V)*,  $C_{15}H_{18}O_2$ , vom Schmp. 173–174° entstehen; es löst sich in Lauge und Natriumhydrogencarbo-

<sup>2)</sup> E. HEILBRONNER und R. W. SCHMIDT, *Helv. chim. Acta* 37, 2018 [1954].

natlösung mit roter Farbe und wird der letzteren, nicht aber der ersteren Lösung durch Äther entzogen. Unsere wiederholten Versuche, Mono-hydroxyazulene aus ihren leicht zugänglichen Äthern durch Verseifung darzustellen, führten bisher stets unter Ver-



V: R = H

VI: R = CH<sub>3</sub>

lust des Azulensystems zu Isomerisierungen (vgl. auch I). Die beiden Hydroxyle dürften daher benachbart zwischen zwei tertiären C-Atomen stehen, die ihre Tautomerisierung zu Carbonylen verhindern. Als Haftstellen sind die C-Atome 2 und 3 wahrscheinlich (es kämen noch 5 und 6 in Frage). Die Absorptionsspektren des 2.3-Dihydroxy-guajazulens (V) zeigen im UV und im Sichtbaren fast den gleichen Kurvenverlauf wie die des Guajazulens, bei wesentlich höheren Extinktionen. Im Sichtbaren sind die Banden (6200, 5650, 5290 Å) sehr stark hypsochrom verschoben, was wir auf die Nachbarschaft der beiden phenolischen Hydroxyle zurückführen. Durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wird der rote Dimethyläther VI erhalten, dessen sichtbares Spektrum fast mit dem der Ausgangsverbindung V übereinstimmt, und der durch Verseifen wieder in letztere übergeführt wird.

Das 4.7-Dimethyl-azulen, das wir durch Cyclodehydrierung von Butenen<sup>3)</sup> erhalten hatten, ergab, wenn auch in geringer Ausbeute, ein Dihydroxy-azulen mit fast den gleichen optischen und chemischen Eigenschaften wie V, über das wir noch berichten werden.

c) *Autoxydation*: Bei längerer Begasung von Guajazulen bei 60° mit Sauerstoff wurde neben verschiedenen noch nicht identifizierten farbigen Reaktionsprodukten durch wiederholtes Chromatographieren über Aluminiumoxyd der gleiche kristallisierte *Diguajazuleny-l-äther* (I) wie bei der SeO<sub>2</sub>-Oxydation erhalten.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Selendioxyd-Oxydation des Guajazulens*: In die Lösung von 15 g *Guajazulen* in 1000 ccm Aceton ließ man unter Kühlung und lebhaftem Rühren die Lösung von 7 g Selendioxyd in 50 ccm Wasser eintropfen. Nach 24 Stdn. war die Farbe in Grünbraun umgeschlagen. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß wurde vom abgeschiedenen Selen abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen, wobei viel zähes Harz ungelöst blieb. Die eingeeengte Lösung wurde mehrmals über Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) chromatographiert, wobei zuerst das unveränderte Guajazulen mit Cyclohexan schnell durchlief. Das in der Säule verbliebene Chromatogramm bildete 1. eine gelbe, 2. eine breite blaue, langsam wandernde, 3. eine bräunliche und 4. eine sehr langsam wandernde rote Zone.

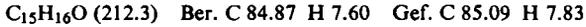
*Diguajazuleny-l-äther* (I): Die blaue Zone 2 wurde mit Äther eluiert. Der Rückstand erstarrte zu blauen Kristallen, die nach 2maligem Umkristallisieren aus heißem Cyclohexan bei 200–201° schmolzen.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O (410.6) Ber. C 87.76 H 8.35 Gef. C 87.93 H 8.52

In Alkohol, der etwas Alkoholat enthält, wird die Farbe der Lösung langsam tiefblau, nach Verdünnung und Aufnahme in Äther wird eine malvenfarbige Lösung erhalten. Die gleiche Lösung entsteht bei der Einwirkung alkohol. Salzsäure.

<sup>3)</sup> W. TREIBS und R. KLIMKE, Liebigs Ann. Chem. **586**, 212 [1953]; **598**, 46 [1956].

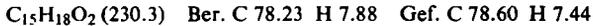
Die rote Zone 4 wurde mit Äther eluiert. Der erstarrte Rückstand bildete nach 2-mal. Umkristallisieren aus möglichst wenig heißem Petroläther beständige grauschwarze Nadelchen des *Guajazulen-aldehyds*-(I) (II) vom Schmp. 88.5–89.5° (Schmelze rot).



*2.4-Dinitrophenylhydrazon*: Aus heißem Methanol braune, sehr schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 281°.



b) *Permanganat-Oxydation*: 10 g *Guajazulen* in 1000 ccm Aceton, das 60 ccm Wasser enthielt, wurden portionsweise mit 25 g feingepulvertem Kaliumpermanganat geschüttelt, bis jeweils Farbumschlag von Violett nach Blau eingetreten war. Das abgeschiedene Mangandioxyd wurde abgesaugt und mit Aceton und heißem Wasser gewaschen. Die gesamte Reaktionsflüssigkeit wurde auf dem Wasserbad erschöpfend vom Aceton befreit und wiederholt ausgeäthert. Der violette Ätherrückstand wurde mit verd. Lauge ausgeschüttelt, die sich hierbei tiefrot färbte. Beim Ansäuern schied sich das *Dihydroxyguajazulen* (V) aus. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser, Trocknen und 2mal. Umkristallisieren aus heißem Petroläther erhielt man große beständige violette, in der Durchsicht rote Nadeln vom Schmp. 173–174°. Aus der ausgeätherten wäbr. Lösung der Permanganat-Oxydation wurde durch Ansäuern noch weiteres Dihydroxyazulen erhalten, das durch seine Unlöslichkeit in wäbr. Hydrogencarbonatlösung von anderen Oxydationsprodukten befreit werden konnte.

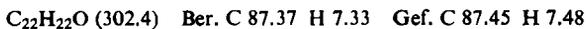


Mittels Dimethylsulfats in alkalischer Lösung wurde ein roter, noch nicht näher untersuchter *Dimethyläther* erhalten.

c) *Autoxydation des Guajazulens*: In 25 g *Guajazulen* wurde bei 60° mittels einer Glasfritte 24 Stdn. lang Sauerstoff eingeblasen. Das grünbraune Reaktionsprodukt wurde in Cyclohexan gelöst, wobei harzartige Anteile ungelöst verblieben. Die Cyclohexanlösung wurde über Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) zunächst vom schnell durchlaufenden unveränderten *Guajazulen* getrennt. Nach mehrmaligem Chromatographieren und Entwickeln mittels Cyclohexans, das etwas Äther enthielt, wurden gelbe, grüne und rote Zonen sowie eine breite tiefblaue Zone erhalten. Aus letzterer wurde durch Elution mit Äther der gleiche Diazulenyläther wie bei der Selendioxyd-Oxydation erhalten (Misch-Schmp.).

*3-Benzoyl-guajazulen* (III): 5 g *Guajazulen* und 5 g *Benzoylchlorid* wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung und Schütteln portionsweise mit 10 g gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 10 Stdn. wurde die grüne Lösung abgossen, mit Eiswasser geschüttelt und das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur entfernt.

Die abgeschiedene feste Masse lieferte bei vorsichtiger Zersetzung mit Eis ein Öl, das in Cyclohexan aufgenommen, mit Natriumcarbonat und Wasser neutral gewaschen und wiederholt über Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Das nicht umgesetzte *Guajazulen* lief schnell durch die Säule. In der Säule selbst entstand eine einheitliche, sehr langsam wandernde, breite, braungelbe Zone, die mit Äther eluiert wurde. Nach Umkristallisieren aus heißem Petroläther-Cyclohexangemisch wurden große dunkelblaue, in der Durchsicht violettstichig-rote Säulen vom Schmp. 121.5° erhalten. Ausb. 70% d. Th.



Das *3-Benzol-guajazulen* zeigt noch schwach-basischen Charakter. Es löst sich in 70-proz. Schwefelsäure und 90-proz. Phosphorsäure, bildet aber kein Trinitrobenzolat.