

ROLAND MAYER\*) und WERNER TÖPELMANN<sup>1)</sup>

## Eine ergiebige Synthese des Oktahydroazulens

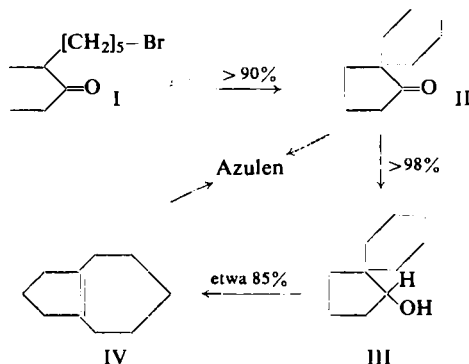
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 14. Mai 1958)

Die Umlagerung von Cyclohexan-cyclopentanol-(2)-spiran (III) in Bicyclo-[0.3.5]-decen-(1(7)) (IV) wird beschrieben.

Wie wir soeben mitteilten<sup>2)</sup>, ist Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (II) in über 90-proz. Ausbeute durch Erwärmen von 1-[ $\omega$ -Brom-pentyl]-cyclopentanon-(2) (I) mit Kalilauge äußerst einfach darstellbar und eine heute leicht zugängliche Verbindung<sup>3)</sup>.

Der daraus durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  nahezu quantitativ zu erhaltende und bereits von R. JACQUIER und H. CHRISTOL<sup>4)</sup> ohne nähere Angaben erwähnte Spiro-Alkohol III lagert sich entgegen der Literatur überraschend glatt mit Zinkchlorid in Oktahydroazulen (Bicyclo-[0.3.5]-decen-(1(7)) (IV) um<sup>4)</sup>, aus dem heute bekanntlich<sup>5)</sup> durch katalytische Dehydrierung in der Dampfphase das Grundazulen in bis zu 50-proz. Ausb. zu erhalten ist.



Diese bei Verwendung entsprechender Ausgangsmaterialien in weiten Grenzen zur Darstellung substituierter Proazulene verallgemeinerungsfähige Umlagerung hat eine Parallele in der von E. VOGEL<sup>6)</sup> beschriebenen Überführung des Cyclobutan-cyclopentanol-(2)-spirans in Dehydropentalan. Soeben teilten H. CHRISTOL, R. JACQUIER und M. MOUSSERON<sup>7)</sup> eine entsprechende Umsetzung in der Indanol-Reihe mit.

\*) Neue Anschrift: Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Techn. Hochschule Dresden, Tharandt.

<sup>1)</sup> Diplomarbeit, Univ. Leipzig 1958.

<sup>2)</sup> R. MAYER, G. WENSCHUH und W. TÖPELMANN, Chem. Ber. **91**, 1616 [1958].

<sup>3)</sup> Andere Darstellungsmethoden, s. l. c.<sup>2)</sup> <sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France **21**, 556 [1954].

<sup>5)</sup> E. KOVÁTS, PL. A. PLATTNER und Hs. H. GÜNTARD, Helv. chim. Acta **37**, 983, 997 [1954]; vgl. **34**, 959 [1951].

<sup>6)</sup> Chem. Ber. **85**, 25 [1952].

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. France **25**, 248 [1958].

Eine Wasserabspaltung aus III war in unserem Falle *stets* mit einer Umlagerung in Oktahydroazulen (IV) verbunden, das übrigens schon durch langsame Destillation des Spiro-Alkohols III unter Normaldruck entstand. Demnach sind spezifische Umlagerungsmittel, wie etwa Polyphosphorsäure<sup>4)</sup>, nicht erforderlich. Die theoretisch noch möglichen Cyclobuten- bzw. Cyclopenten-Dehydratisierungsprodukte wurden nicht isoliert.

In einer bereits 1951 von J. F. TINKER<sup>8)</sup> veröffentlichten Arbeit über Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (II)<sup>9)</sup> findet sich der kurze Hinweis: „When the spiroketone was distilled through a column of alumina heated to 400° . . . . Azulene was formed in about 0.5% yield . . . .“. Offensichtlich handelt es sich hierbei um eine vom Spaltkontakt abhängige spezielle Krackreaktion, da wir aus dem Keton II auch nach längerem Erhitzen auf 450° kein Oktahydroazulen (IV) oder Azulen erhielten. Unter normalen Bedingungen lagert sich nur der Spiro-Alkohol III in das 5-7-Ring-Gerüst um.

Herrn Prof. Dr. W. TREIBS möchten wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse vielmals danken.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Cyclohexan-cyclopentanol-(2)-spiran (III)*: Durch Reduktion von *Cyclohexan-cyclopentanon-(2)-spiran (II)*<sup>2)</sup> mit LiAlH<sub>4</sub> nach der ausführlich von D. J. CRAM und H. STEINBERG<sup>10)</sup> beim Cyclopentan-cyclopentanol-(2)-spiran<sup>11)</sup> beschriebenen Methode. Ausb. nahezu quantitativ. Sdp.<sub>10</sub> 107–108°;  $d_{20}^{20}$  0.9873;  $n_D^{20}$  1.4968.

*Bicyclo-[0.3.5]-decen-(1(7)) (Oktahydroazulen) (IV)*: Durch 2stdg. Erwärmen von III mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreien Zinkchlorids auf 110–120° und anschließende Destillation über Natrium (!), oder durch langsame Destillation von III unter Normaldruck und nachfolgende übliche Aufarbeitung. Ausb. etwa 85 bzw. 80% d. Th., Sdp.<sub>16</sub> 76–76.5°;  $d_{20}^{20}$  0.9034;  $n_D^{20}$  1.4936.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (136.2) Ber. C 88.15 H 11.85 Gef. C 87.97 H 11.94

8) J. org. Chemistry **16**, 1417 [1951].

9) In l. c.<sup>8)</sup> nach dem Ringindex als Spiro[4.5]decanon bezeichnet.

10) J. Amer. chem. Soc. **76**, 2753 [1954].

11) In l. c.<sup>10)</sup> nach dem Ringindex als 1-Hydroxy-spiro[4.4]nonan bezeichnet.