

3-[Azulenyl-(1)]-isoxazonol-(5) (VIII): Man erhitzt die Mischung von 210 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid*, in etwas Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt (pH 6), und 100 mg *Ester IV* in 10 ccm Äthanol 3 1/2 Stdn. zum Sieden und läßt 12 Stdn. bei 0° stehen. Der Farbumschlag von Weinrot nach Rotviolett ist kaum zu bemerken. Aus Äthanol blaue Nadeln vom Schmp. 145–150° (Zers.). Ausb. 27% d. Th.

$C_{13}H_9NO_2$ (211.2) Ber. C 73.93 H 4.26 Gef. C 73.56 H 4.57

Kupferkomplex des [Azulen-carboyl-(1)]-essigsäure-methylesters (IX): Bei Zusatz von 160 mg *Kupfer(II)-acetat*, in Äthanol und wäßrigem Ammoniak gelöst, zu 100 mg *Ester IV* in wenig Äthanol fällt das Cu-Chelat in grünen Nadeln aus, die mit Äthanol und Äther gewaschen werden. Umkristallisation in der Hitze ist infolge großer Instabilität nicht möglich. Schmp. 204–206° (Zers.). Ausb. 93% d. Th.

$C_{28}H_{22}O_6Cu$ (518.0) Ber. C 64.39 H 4.25 Gef. C 64.63 H 4.82

Azoverbindung X: Bei Zusatz von 120 mg *Benzoldiazoniumchlorid*, in Äthanol gelöst, zu 100 mg *Ester IV* in 5 ccm Äthanol tritt sofort Farbumschlag von Weinrot nach Braunorange ein. Nach einigem Stehenlassen bei 0° scheidet sich die Azoverbindung in rotbraunen Nadelchen vom Schmp. 118–120° aus Äthanol aus. Ausb. 21% d. Th.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$ (332.3) Ber. N 8.43 Gef. N 7.62

WILHELM TREIBS und ROLAND VOGT¹⁾

Über bi- und polycyclische Azulene, XLVIII²⁾

Zur Selenioxyd-Oxydation von Azulen in Ketonen als Lösungsmittel

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Dezember 1960)

Bei der SeO_2 -Oxydation des Guajazulens in Aceton wird das Lösungsmittel zu Dihydroxyaceton oxydiert, das in situ mit 2 Moll. Guajazulen zu Diguajazulenyl-aceton kondensiert. Umsetzung von Guajazulen mit Dihydroxyaceton in Substanz führt zu einem isomeren, ungesättigten Alkohol. Die Konsequenzen dieser neuartigen Reaktion werden diskutiert.

Abweichend von älteren Untersuchungen gelang W. TREIBS³⁾ die Oxydation der 1-ständigen Methylgruppe des Guajazulens sowohl mit Kaliumpermanganat wie mit SeO_2 in Aceton. Im letzteren Falle entstanden außer dem erwarteten Aldehyd als

¹⁾ Diplom-Arbeit Univ. Leipzig 1960.

²⁾ XLVII. Mittell.: W. TREIBS und B. STRECKENBACH, Chem. Ber. **94**, 1734 [1961], vorstehend.

³⁾ Chem. Ber. **90**, 761 [1957].

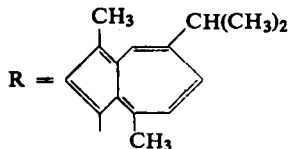
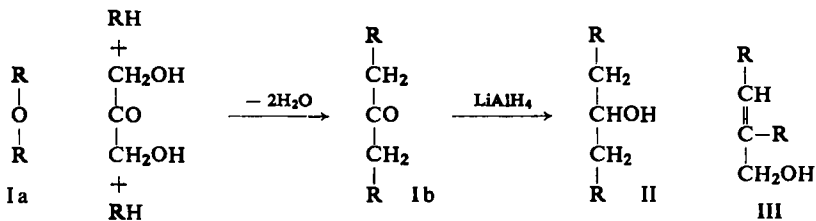
überwiegendes Reaktionsprodukt blaue Kristalle vom Schmp. 200–201°, denen wir, nach UV-Spektrum und Analyse die Formel $C_{30}H_{34}O$ eines Diguajazulenyl-äthers der Formel Ia zuschrieben. Ihre neuerliche eingehende Untersuchung führte zu Ergebnissen, die für die Chemie der Azulene und der nichtbenzoiden Aromaten recht bedeutungsvoll sind.

A. KONSTITUTION VON I

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Formel Ia für das Oxydationsprodukt wurden zunächst mittels aller gebräuchlichen Methoden Versuche zur Ätherspaltung unternommen, die nicht zu definierten Spaltprodukten, sondern meist zur völligen Verharzung führten. Der sog. Äther erwies sich als äußerst lauge- und säureempfindlich im Widerspruch zur bekannten Beständigkeit von Dialkyläthern.

Die Gefrierpunktserniedrigung nach BECKMANN, 10mal bei verschiedenen Konzentrationen wiederholt, ergab das Molekulargewicht 453, das der Bruttoformel $C_{33}H_{38}O$ statt $C_{30}H_{34}O$ entspricht. Unsere früheren und heutigen Analysenwerte genügen beiden Formeln soweit, daß eine sichere Unterscheidung nicht möglich ist.

Im IR-Spektrum zeigte sich unverkennbar eine Carbonylbande (bei 1720/cm). Beim Versuch der Überführung des Ketons in sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon trat Spaltung ein, wobei überraschenderweise das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Methylglyoxals* (Schmp. bei 298°, Misch-Schmp.) und *Guajazulen* erhalten wurde. Die SeO_2 -Oxydation war also in der Hauptsache nicht am Guajazulen, sondern am Aceton zu Dihydroxyaceton erfolgt, das sich im Moment seines Entstehens im schwach alkalischen Medium überraschenderweise mit 2 Moll. Guajazulen zum 1,3-Di[guajazulenyl-(3)]-propanon-(2) (Ib) kondensierte.



Als zweite Kondensationsmöglichkeit war noch Wasserabspaltung zwischen den Hydroxylgruppen des Dihydroxyacetons und den Methylgruppen von 2 Moll. Guajazulen in Erwägung zu ziehen. Hiergegen sprachen die spielend leicht erfolgende Rückspaltung in die Komponenten und die bathochrome Verschiebung der beiden Hauptbanden im sichtbaren Spektrum von I (623 und 675 $m\mu$) gegenüber denen des Azulens um etwa + 20 $m\mu$, da ein Alkylrest in 3-Stellung des Guajazulens etwa

die gleiche Verschiebung verursacht. Auch konnte bei Behandlung von Guajazulen mit Permanganat in anderen Lösungsmitteln, z. B. Dioxan, kein Produkt I isoliert werden.

Durch starke Säuren wird das Keton I schon bei verhältnismäßig geringer Protonenkonzentration, langsam bei Raumtemperatur, schneller in der Hitze, in die Komponenten rückgespalten; z. B. ist bereits nach Behandlung mit heißer, wäßrig-alkoholischer Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid Guajazulen quantitativ (charakteristisches Absorptionsspektrum im Sichtbaren mit Maxima bei 605, 655 und 728 m μ) nachweisbar, wogegen alkoholische Salzsäure erhebliche Verharzung bewirkt. Das freiwerdende Dihydroxyaceton lagert sich unter dem Protoneneinfluß stets sofort in *Methylglyoxal*⁴⁾ um, das sich schon in geringsten Mengen als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachweisen ließ.

Lithiumalanat-Reduktion des Ketons I führte erwartungsgemäß in guten Ausbeuten zum *Alkohol II*, unter Verschwinden der CO-Frequenz und der zusätzlichen CH₂-Frequenz bei 1415/cm, die neben normalen CH₂-Banden bei 1460/cm nur bei α -Stellung zur Ketogruppe vorhanden ist, und Auftreten einer OH-Frequenz bei 3550/cm.

B. SYNTHESVERSUCH VON I

Nachdem sich also das Keton I aus Guajazulen mit Dihydroxyaceton in situ leicht unter milden Bedingungen bildet, versuchten wir seine Synthese aus beiden Spaltstücken, die infolge der Unbeständigkeit von I gegen stärkere Säuren und Basen im neutralen Medium durchgeführt werden mußte.

Da Dihydroxyaceton sehr zur Polymerisation neigt, setzten wir es aus seinem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nach H. COLLATZ und I. ST. NEUBERG⁵⁾ durch Kochen mit Furfurol bei Gegenwart von Guajazulen in Freiheit, erhielten aber statt des Ketons I einen isomeren, *ungesättigten Alkohol III* vom Schmp. 104°, der durch Umlagerung des Dihydroxyacetons in das Endiol und dessen Kondensation mit 2 Moll. Guajazulen entstanden sein dürfte. Sein chemischer Bau wird durch Analyse und IR-Spektrum (CH-Bande bei 1170/cm, OH-Bande bei 3400–3500/cm; Assoziation!) wahrscheinlich gemacht. Offenbar ist das Dihydroxyaceton im Moment seines Entstehens viel kondensationsfreudiger, als wenn es aus Derivaten (z. B. Hydrazonen) in Freiheit gesetzt wird.

Nachdem die geschilderten Abwandlungen bewiesen hatten, wie außerordentlich kondensationsfreudig das Guajazulen am C-Atom 3 ist, versuchten wir folgerichtig, zunächst orientierend, die gleiche Umsetzung von Azulenen und anderen nicht-benzoiden Aromaten mit Verbindungen, die alkoholische, enolische und phenolische Hydroxylgruppen enthalten oder bei denen solche durch Oxydationsvorgänge entstehen. Über die hierbei erzielten überraschenden Ergebnisse, die von uns z. Zt. in breitem Rahmen bearbeitet werden, werden wir in Kürze berichten.

Die Spektren wurden von den Herren Dipl.-Chem. M. SCHOLZ und R. BORS DORF mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR und dem Universal-Spektrophotometer aufgenommen.

4) G. PINKUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 32 [1898].

5) Biochem. Z. 255, 33, 37 [1932].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das *Keton I* wurde nach W. TREIBS³⁾ dargestellt.

Spaltung des Ketons I durch Säuren: Die Lösung von 100 mg *Keton I* in 50 ccm Äthanol, mit 5 ccm wäßr. 2 *n* HCl versetzt, wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht und nach Erkalten mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Die blaue, mit Natriumcarbonatlösung gewaschene und getrocknete Lösung wurde eingeengt und über Al₂O₃ (Brockmann, Akt.-St. 3) chromatographiert, wobei sich 3 Zonen bildeten, eine schwach gelbliche, eine breite blaue und eine schmale braune. Die blaue Zone wurde mit Cyclohexan eluiert. Der abgesaugte Lösungsmittelrückstand erstarrte im Eisschrank völlig zu tiefblauen Kriställchen vom Schmp. 30–31° (83 mg = 94% d. Th.); sichtbares Spektrum und IR-Spektrum stimmen völlig mit denen des *Guajazulens* überein.

C₁₅H₁₈ (198.3) Ber. C 90.91 H 9.09 Gef. C 90.45 H 9.24

Nachweis des bei der sauren Spaltung von I entstehenden Dihydroxyacetons: Zur Lösung von 100 mg *Keton I* in 50 ccm Äthanol wurden 10 ccm einer konz. Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in äthanol. Salzsäure gegeben. Die bei Raumtemp. bald einsetzende Kristallabscheidung des 2.4-Dinitrophenylhydrazons ist nach längerem Stehenlassen beendet. Nach Abfritten, Waschen mit viel Äthanol und Trocknen 56 mg rote Kriställchen vom Schmp. 293° (Ausb. quantit.) (Misch-Schmp. mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Methylglyoxals ohne Depression).

C₉H₈N₄O₅ (252.2) Ber. C 42.86 H 3.18 N 22.22 Gef. C 43.49 H 2.76 N 21.85

Reduktion des Ketons zum Alkohol II: Der Lösung von 50 mg LiAlH₄ in wasserfreiem Äther ließ man unter Eis/Kochsalz-Kühlung und Rühren innerhalb von 30 Min. die Lösung von 100 mg *Keton I* in wasserfreiem Äther zutropfen. Nach weiteren 90 Min. unter Rühren wurde in Eiswasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Beim Chromatographieren in Cyclohexan über Al₂O₃ bildete sich eine schmale blaue (*Guajazulen*) und darüber eine breite blaue Zone, während oben in der Säule harzige, braune Verunreinigungen zurückblieben. Nach Eluieren der 2. Zone mit Cyclohexan/Äther (20:1) wurde noch 2mal auf die gleiche Art chromatographiert. Der Lösungsmittelrückstand erstarrte zu dunkelblauen Kristallen vom Schmp. 136–137° (aus wenig Cyclohexan). Ausb. 75 mg (75% d. Th.).

C₃₃H₄₀O (452.6) Ber. C 87.36 H 8.88 Gef. C 87.08 H 8.71

Kondensation von Guajazulen und Dihydroxyaceton zum Alkohol III

a) Das *Dihydroxyaceton* wurde nach E. FISCHER und TAFEL durch Oxydation von *Glycerin* mit *Brom* und Natriumcarbonat gewonnen. Die alkalische Reaktionsflüssigkeit wurde mit Hydrazinhydratlösung entfärbt, unter starker Kühlung mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert und, um die Bildung von Methylglyoxal zu verhindern, sofort mit der Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 2 *n* HCl versetzt. Aus 12 g *Glycerin* wurden 2.7 g *Dihydroxyaceton* erhalten. 2.4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 154–155° (aus 50-proz. Methanol).

b) 250 mg *Dihydroxyaceton*-2.4-dinitrophenylhydrazon wurden unter Abkühlen in 5 ccm frisch dest. Furfurol gelöst, mit der Lösung von 370 mg *Guajazulen* in 12 ccm 80-proz. Äthanol versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Absaugen des beim Abkühlen ausfallenden Furfurol-2.4-dinitrophenylhydrazons wurde das Filtrat mit Äther versetzt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Der Ätherrückstand wurde in Cyclohexan mehrmals an Al₂O₃ chromatographiert. Nach Durchlaufen des unveränderten *Guajazulens* bildeten sich in der Säule eine schmale gelbe und eine langsam wandernde blaue Zone, während oben in der Säule braune, harzige Verunreinigungen verblieben. Nach 3mal wiederholtem Chromatographieren der blauen, mit Cyclohexan/Äther (40:1) eluierten Zone wurden als Lösungsmittelrückstand 85 mg (21% d. Th.) blaue Kristalle vom Schmp. 103–104° erhalten.

C₃₃H₃₈O (450.6) Ber. C 87.95 H 8.50 Gef. C 88.05 H 8.11