

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 2

S. 375—704

*Manfred Scholz, Luong nguyen Vien, Gislinde Fischer, Bärbel Tschapke und  
Manfred Mühlstädt*

## Über die Darstellung des 4-Styryl-azulens und einiger substituierter Analoga

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 18. Juli 1966)

Bei der Umsetzung von Na-Guajazuleniats (1) mit Benzaldehyd bzw. substituierten Benzaldehyden entstehen nicht nur die erwarteten Carbinole (3), sondern auch die entsprechenden Carbonylverbindungen (6). Deren Bildung läßt sich durch eine intermediäre Oppenauer-Oxydation erklären. Aus den Carbinolverbindungen können durch Wasserabspaltung die zugehörigen Styrylazulene (4) dargestellt werden. Die Reaktion konnte auf das 4-Methylazulen übertragen werden, wobei mit Benzaldehyd 4-Styryl-azulen erhalten wurde. Versuche zur Darstellung von 4-Vinyl-azulen führten zu einem polymeren Produkt.

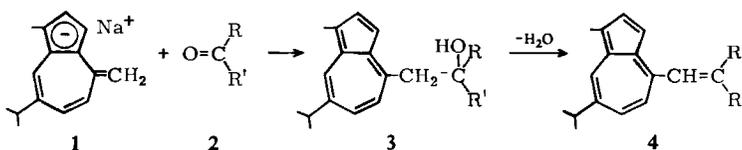
Methylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung am Azulen besitzen eine CH-Acidität, die es ermöglicht, ein Proton gegen Metall aus metallorganischen Verbindungen auszutauschen<sup>1)</sup>. Als geeignet erwies sich dazu das *N*-Methyl-anilin-natrium, das man aus *N*-Methyl-anilin, Natrium und Butadien als Überträger erhält<sup>2)</sup>.

Setzt man Guajazulen mit *N*-Methyl-anilin-natrium um, so entsteht nach *Hafner, Pelster* und *Patzelt*<sup>3)</sup> das Natriumsalz des Guajazuleniats 1, das mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen 2 zu dem entsprechenden Carbinolat reagiert und leicht zum Carbinol 3 hydrolysiert werden kann. Die Autoren setzten als Carbonylverbindungen Benzaldehyd (2a) und Benzophenon (2b) ein. Aus dem Umsetzungsprodukt mit 2b konnten sie durch Wasserabspaltung mittels  $\text{HBF}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  das Olefin 4b gewinnen. Über die analoge Reaktion mit 3a zu 4a wurde nicht berichtet.

<sup>1)</sup> *K. Hafner* und *J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959).

<sup>2)</sup> *K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan* und *A. Wenz*, Liebigs Ann. Chem. **511**, 64 (1934).

<sup>3)</sup> *K. Hafner, H. Pelster* und *H. Patzelt*, Liebigs Ann. Chem. **650**, 80 (1961).



	R	R'
a	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -R''

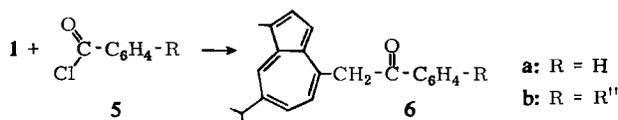
Aus theoretischen Gründen interessierten wir uns für eine Reihe am Benzolkern substituierter 4-Styryl-azulene, die aus substituierten Benzaldehyden und Natrium-4-methylen-azuleniat bzw. Natrium-1-methyl-7-isopropyl-4-methylen-azuleniat zugänglich sein sollten.

Bei der Nacharbeitung der Synthese konnten wir beim Einsatz von Benzophenon die gemachten Angaben bestätigen. Mit Benzaldehyd erhielten wir eine Verbindung, die mit der von *Hafner* und Mitarbb.<sup>3)</sup> als Carbinol **3a** bezeichneten Substanz identisch war. Eine Wasserabspaltung zum 1-Methyl-7-isopropyl-4-styryl-azulen (**4a**) gelang uns jedoch nicht. Wir unterzogen daher das Reaktionsgemisch aus **1** und **2a** einer genaueren Untersuchung.

#### Aufklärung des Reaktionsverlaufes

Bei der Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd entstand ein Reaktionsgemisch, das sich an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographisch in vier farbige Komponenten zerlegen ließ. Die erste Zone erwies sich als Guajazulen, die schwache zweite Zone enthielt bereits die Styrylverbindung **4a**, wie Spektren und CH-Analysen bewiesen. Die dritte Zone enthält das Hauptprodukt, das nach UV-Spektrum und Schmelzpunkt mit der von *Hafner* und Mitarbb. als Carbinol **3a** bezeichneten Verbindung übereinstimmte.

IR-Spektroskopische Untersuchungen dieser Komponente zeigten jedoch keine OH-Absorption, sondern das Vorliegen eines konjugierten Ketons,  $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1680/\text{cm}$ , das wir auch als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (Schmp. 164–165°) charakterisieren konnten. Aus den analytischen Daten schlossen wir auf die Struktur des 1-Methyl-7-isopropyl-4-phenacyl-azulens (**6a**). Den Beweis für unsere Annahme erbrachten wir durch die Umsetzung von **1** mit Benzoylchlorid (**5a**):



Die auf diesem Wege in 51-proz. Ausbeute erhaltene Verbindung **6a** war mit dem Hauptprodukt der Azuleniat/Aldehyd-Reaktion identisch.

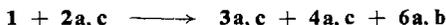
Die schwache vierte Zone schließlich enthielt das gesuchte Carbinol **3a**.

Für die Bildung von **6** nahmen wir an, daß das zunächst entstandene Carbinolat durch überschüssigen Benzaldehyd nach einer *Oppenauer-Oxydation*<sup>4)</sup> zum Keton **6a**

<sup>4)</sup> C. Djerassi in R. Adams, Organic Reactions, Bd. 6, S. 207, John Wiley & Sons, New York 1951.

oxydiert und gleichzeitig der Benzaldehyd zum Benzylalkohol reduziert wird. Durch chemischen und gaschromatographischen Nachweis des Benzylalkohols in der Reaktionsmischung konnten wir obige Vermutung bestätigen.

Setzt man äquimolare Mengen von **1** mit **2a** bzw. substituierten Benzaldehyden **2c** um, so ist das Verhältnis der in der Reaktionsmischung enthaltenen Olefine, Alkohole und Ketone vom Substituenten R'' in **2c** abhängig. Die Alkohole **3** entstehen in einer Ausbeute von 2–40%, bezogen auf eingesetzten Aldehyd:



Tab. 1 zeigt die Zusammenstellung der Einzelergebnisse (Gesamtausbeute der drei Komponenten (**3**, **4**, **6**) gleich 100%).

Tab. 1. Ausbeuten der Umsetzung von **1** mit **2c** an Olefin- (**4c**), Carbinol- (**3c**) und Carbonylverbindungen (**6b**). Summe = 100%

<b>2c, R'' =</b>	<b>4c</b> in %	<b>3c</b> in %	<b>6b</b> in %
H	Spuren	2	98
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	10	30	60
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	10	30	60
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	10	30	60
<i>m</i> -Cl	10	40	50
<i>p</i> -Cl	—	50	50
<i>m</i> -Br	—	50	50
<i>p</i> -Br	—	50	50
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	40	30	30
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	30	30	40
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80	10	10
<i>o</i> -OH	80	20	—

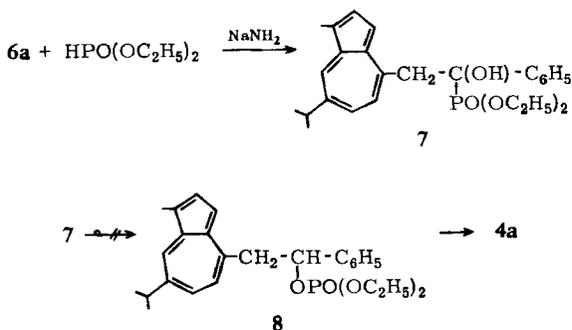
Wählt man dagegen das Molverhältnis **1:2c** wie 2:1, so liegen die Ausbeuten an **3c** zwischen 28 und 73%.

Die Wasserabspaltung aus **3c** mit HBF<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> liefert die gewünschten Olefine **4c** in 12–90-proz. Ausbeuten.

Da sich die Ketonbildung in vielen Fällen nicht vermeiden ließ, andererseits aber die Ketone aus **1** und Säurechloriden zugänglich sind, versuchten wir die Synthese der Styrylazulene aus den Ketonen.

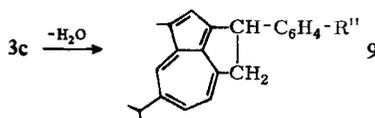
Hasserodt und Korte<sup>5)</sup> fanden, daß Ketone mit einem aromatischen Rest unter Basenkatalyse Dialkylphosphit zu  $\alpha$ -Hydroxy-phosphonsäure-dialkylestern addieren, die sich unter dem Einfluß der Base zu Phosphorsäureestern umlagern können. Enthalten die Ester in  $\alpha$ -Stellung zur ursprünglichen CO-Gruppe eine CH-Bindung, so spalten sie sich leicht in Dialkylphosphat und Olefin. Wir erwarteten daher die folgende Reaktion:

<sup>5)</sup> H. Hasserodt und F. Korte, Angew. Chem. **75**, 138 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 98 (1963).



Obwohl die Synthese von **7** gelang, konnte die Umlagerung zu **8** auch bei Temperaturen bis zu  $140^\circ$  nicht erreicht werden. Es trat Verharzung ein, so daß diese Reaktion nicht weiter untersucht wurde.

Die Dehydratisierung von **3c** führt in einigen Fällen neben **4c** in geringer Menge zu einem weiteren Produkt, dem wir auf Grund spektroskopischer Untersuchungen eine tricyclische Struktur entsprechend Formel **9** zuschreiben:



Nach Heilbronner läßt sich die Verschiebung des Hauptmaximums des  ${}^1\text{A} \rightarrow {}^1\text{L}_b$ -Überganges durch Alkylgruppen aus deren Inkrementen berechnen<sup>6)</sup>. Danach erwartet man für ein 1.3.4.7-tetraalkyliertes Azulen das Hauptmaximum bei etwa 638  $\text{m}\mu$ .

In Tab. 2 sind die Absorptionsmaxima der Elektronenspektren für diese Verbindungen aufgeführt. In den IR-Spektren ist die OH-Absorption verschwunden.

Tab. 2. Absorptionsmaxima der tricyclischen Azulene **9** in Cyclohexan. (Schulterstellen stehen in Klammern, längstwelliges Hauptmaximum ist kursiv gedruckt)

$9, \text{R}'' =$	$\lambda[\text{m}\mu]$									
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	(770)	686	655	625	370	358	(308)	294	250	225
<i>p</i> -CN	(760)	680	650	628	364	352	(307)	290		237
<i>m</i> -CN	(751)	680	650	628	368	351	(306)	288	245	
<i>p</i> -NHCOCH <sub>3</sub>		670		632	369	354		290		237

Hafner und Mitarbb. konnten unter ähnlichen Bedingungen durch intramolekulare Kondensation ebenfalls derartige tricyclische Systeme darstellen<sup>1,3,7)</sup>.

Um zu unsubstituierten 4-Styryl-azulenen zu gelangen, setzten wir 4-Methylazulen, das nach Hafner und Weldes<sup>8)</sup> gut zugänglich ist, mit *N*-Methyl-anilinnatrium zum Natrium-4-methylen-azuleniat um.

<sup>6)</sup> E. Heilbronner in D. Ginsburg, Non-Benzenoid Aromatic Compounds, S. 229, Interscience Publishers Inc., New York 1959.

<sup>7)</sup> K. Hafner und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **672**, 194 (1964).

<sup>8)</sup> K. Hafner und H. Weldes, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957).

Während beim Einsatz von Guajazulen **1** als feste Verbindung isoliert werden kann<sup>9)</sup>, gelang uns die Isolierung des entsprechenden Salzes des 4-Methyl-azulens nicht. Wir gaben den Aldehyd **2a** daher zu der Reaktionsmischung und arbeiteten wie üblich auf. Wir erhielten in 74-proz. Ausbeute das 4-[ $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-azulen, das sich leicht zum 4-Styryl-azulen dehydratisieren ließ. — Auf analoge Weise gelang mit thermisch depolymerisiertem Paraformaldehyd die Umsetzung zum 4-[ $\beta$ -Hydroxy-äthyl]-azulen. Die Wasserabspaltung führte nicht zum erwarteten 4-Vinyl-azulen, sondern zu einem in organ. Lösungsmitteln praktisch unlöslichen blauen Pulver. Wir nehmen an, daß das 4-Vinyl-azulen unter diesen Bedingungen instabil ist und analog dem 1-Vinyl-azulen<sup>9)</sup> leicht in polymere Produkte übergeht.

Während die von uns dargestellten Alkohole **3** und Ketone **6** beständige blaue Verbindungen ergaben, sind die blaugrünen Olefine **4** relativ unbeständig. Die vom Guajazulen abgeleiteten Verbindungen (insbesondere die Olefine) kristallisieren sehr schwer, so daß sie z. T. nur als Öle erhalten wurden. Eine ähnliche Erscheinung beobachteten wir auch an verschiedenen 1-Styryl-guajazulenen und verwandten Verbindungen<sup>10, 11)</sup>.

Die Elektronenspektren der Alkohole **3** und Ketone **6** sind erwartungsgemäß dem Spektrum des Guajazulens sehr ähnlich. In den Verbindungen **4a, c** liegt dagegen die langwelligste Bande zwischen 645 und 670 m $\mu$  bei ebenfalls geänderter UV-Struktur.

Wir danken Herrn *R. Martin* für die Anfertigung der Mikroanalysen und Herrn Dr. *R. Hickethier* für die Aufnahmen der Gaschromatogramme.

### Beschreibung der Versuche

Die Elektronenspektren wurden in Cyclohexanlösungen an einem USP-212<sup>12)</sup> vermessen. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten an einem Zeiss-UR-10-Gerät.

a) 4-[ $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-äthyl]-azulen: Zu einer Lösung von 12.5 ccm *N-Methyl-anilinnatrium*<sup>3)</sup> werden bei  $-12^\circ$  unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 1.10 g (7.8 mMol) 4-Methyl-azulen zugegeben. Man erwärmt die braune Lösung anschließend 10 Min. auf  $0^\circ$ , verdünnt mit 15 ccm absol. Äther und gibt 0.40 g (3.8 mMol) *Benzaldehyd* zu. Bei Raumtemp. wird weitere 4 Stdn. gerührt.

Zur Zersetzung der Salze wird die Reaktionsmischung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Äther extrahiert und an einer  $Al_2O_3$ -Säule (neutral, Akt. II) chromatographiert. Mit Cyclohexan wird unumgesetztes 4-Methyl-azulen eluiert. Geringe Mengen des Ketons eluiert man mit Benzol. Der *Alkohol* läßt sich als letzte Zone mit Äther auswaschen. Ausb. 0.70 g (74%), blaue Kristalle vom Schmp.  $68-69^\circ$ .

UV:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 686 (2.15), 648 (2.31), 622 (2.55), 594 (2.58), 573 (2.61), 552 (2.54), 354 (3.07), 344 (3.58), 333 (3.49), 300 (3.72), 285 (4.62), 281 (4.62), 248 m $\mu$  (4.29).

$C_{18}H_{16}O$  (248.3) Ber. C 87.06 H 6.49 Gef. C 87.17 H 6.83

4-[ $\beta$ -Hydroxy-äthyl]-azulen: Nach Methode a). Ausb. 0.23 g (34%), blaues Öl.

UV:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 681 (2.14), 644 (2.27), 619 (2.53), 590 (2.56), 571 (2.59), 550 (2.52), 354 (3.05), 343 (3.75), 331 (3.50), 299 (3.70), 285 (4.75), 279 (4.75), 247 m $\mu$  (4.28).

$C_{12}H_{12}O$  (172.2) Ber. C 83.68 H 7.02 Gef. C 82.60 H 8.10

<sup>9)</sup> *R. N. McDonald* und *W. S. Stewart*, J. org. Chemistry 30, 270 (1965).

<sup>10)</sup> *M. Scholz, D. Klötzer, W. May* und *M. Mühlstädt*, Z. Chem. 5, 237 (1965).

<sup>11)</sup> *M. Scholz, A. Zschunke* und *M. Mühlstädt*, Z. Chem. 2, 309 (1962).

<sup>12)</sup> *G. Geppert*, Exp. Techn. Physik 6, 79 (1958).

Tab. 3. Charakterisierte Carbinole 3c

3c, R'' =	Methode	% Ausb.	Schmp. (unkorr.)	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	UV-Spektrum $\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )
H	A	2	—	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O (304.4)	Ber. 86.81 7.94 Gef. 85.99 7.83	730 (2.15), 663 (2.59), 632 (2.64), 608 (2.66), 368 (3.50), 350 (3.65), 340 (3.49), 305 (4.03), 289 (4.90), 250 (4.70)
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B	39	84°	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> NO (347.5)	Ber. 82.66 8.41 Gef. 82.16 8.67	733 (1.86), 662 (2.25), 610 (2.34), 368 (3.57), 352 (3.74), 327 (3.94), 305 (4.13), 291 (4.35), 249 (4.35)
<i>p</i> -Cl	A	38	92°	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClO (338.9)	Ber. 78.00 6.79 Gef. 77.69 7.00	735 (2.22), 665 (2.65), 610 (2.72), 369 (3.58), 351 (3.72), 305 (4.09), 289 (4.67), 249 (4.48)
<i>m</i> -Cl	A	30	—	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClO (338.9)		730, 660, 607, 370, 353, 305, 289, 248
<i>p</i> -CN	B	63	96°	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO (329.4)	Ber. 85.83 7.04 Gef. 84.76 6.99	735 (1.96), 666 (2.38), 610 (2.44), 370 (3.58), 354 (3.36), 340 (3.27), 305 (3.80), 289 (4.31), 251 (4.23)
<i>p</i> -Br	A	29	—	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> BrO (383.3)		735 (2.20), 660 (2.59), 610 (2.64), 369 (3.63), 351 (3.77), 305 (3.99), 289 (4.57), 249 (4.38)

Tab. 4. Dargestellte Olefine 4c

4c, R'' =	Methode	% Ausb.	Schmp. (unkorr.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H	UV-Spektrum $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ )
H	C	48	—	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> (286.4)	Ber. 92.37 7.63 Gef. 92.55 7.90	780, 702, 647, 365, 345, 320, 285, 260
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	C	12	—	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> (300.4)	Ber. 91.59 8.05 Gef. 91.67 7.92	655 (2.63), 369 (3.92), 350 (4.10), 320 (4.25), 291 (4.46)
<i>p</i> -Br	C	29	102°	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Br (365.3)	Ber. 72.34 5.78 Gef. 71.60 5.73	795 (2.00), 710 (2.54), 650 (2.69), 368 (4.03), 350 (4.21), 333 (4.37), 286 (4.49)
<i>m</i> -Br	C	31	—	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Br (365.3)	—	715 (2.62), 652 (2.72), 360 (4.07), 345 (4.21), 318 (4.49), 283 (4.50), 260 (4.29)
<i>p</i> -Cl	C	42	—	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Cl (320.8)	—	800, 710, 652, 370, 348, 320, 287, 260
<i>m</i> -Cl	C	58	—	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Cl (320.8)	—	715, 660, 325, 283, 255
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	C	81	—	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O (316.4)	—	800, 715, 660, 371, 355, 320, 283
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	C	79	—	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O (316.4)	—	720 (2.90), 636 (2.99), 372 (4.05), 353 (4.20), 332 (4.37), 280 (4.86), 255 (4.37)
<i>m</i> -NHCOCH <sub>3</sub>	D	7	—	C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO (343.5)	—	655, 370, 354, 310, 293, 242
<i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C	90	—	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N (329.5)	—	800 (1.90), 715 (2.40), 667 (2.53), 372 (3.54), 350 (3.71), 332 (3.82), 284 (4.24), 251 (4.02)
<i>p</i> -CN	D	18	—	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N (311.4)	—	676 (2.96), 365 (3.26), 354 (3.36), 323 (3.62), 282 (3.81), 233 (3.71)
<i>m</i> -CN	D	16	—	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N (311.4)	—	667 (2.33), 358 (3.59), 315 (4.02), 280 (4.12), 228 (3.94)
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	C	50	—	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (331.4)	—	805 (2.30), 730 (2.75), 666 (2.95), 370 (3.90), 353 (4.06), 332 (4.22), 283 (4.64), 252 (4.43)
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	C	58	—	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (331.4)	Ber. 79.50 6.34 Gef. 79.82 6.56	725 (2.74), 652 (2.85), 370 (3.94), 352 (4.07), 332 (4.22), 280 (4.55), 253 (4.29)

b) *4-Styryl-azulen*: 0.58 g (2.3 mMol) *4-[\beta-Hydroxy-\beta-phenyl-\u00e4thyl]-azulen* werden in einer Mischung von 41.3 ccm konz.  $H_3PO_4$  und 12.3 ccm \u00e4ther.  $HBF_4$  (ca. 54-proz. L\u00f6sung) gel\u00f6st. Das Gemisch wird 2.5–3 Stdn. bei 60–70\u00b0 ger\u00fchrt. Nach Verd\u00fcnnen mit Eiswasser wird mit \u00c4ther extrahiert, die organische Phase neutral gewaschen, \u00fcber  $Na_2SO_4$  getrocknet und an  $Al_2O_3$  (neutral, Akt. II) mit Cyclohexan chromatographiert. Ausb. 0.29 g (55%) gr\u00fcne Kristalle vom Schmp. 68–69\u00b0.

UV:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 721 (2.18), 650 (2.68), 609 (2.76), 354 (4.14), 343 (4.28), 311 (4.47), 284 (4.48), 257  $m\mu$  (4.24).

$C_{18}H_{14}$  (230.3) Ber. C 93.88 H 6.13 Gef. C 93.40 H 6.72

c) *1-Methyl-7-isopropyl-4-phenacyl-azulen* (6a): Unter K\u00fchlung (0\u00b0) gibt man zu 1.00 g I (4.5 mMol) 0.63 g (4.5 mMol) frisch dest. *Benzoylchlorid* in 10 ccm Benzol langsam zu. Das Gemisch wird anschlie\u00dfend 3 Stdn. bei Raumtemp. ger\u00fchrt. Nach Versetzen mit Eiswasser extrahiert man mit \u00c4ther und arbeitet wie unter a) auf. Ausb. 0.60 g (51%) blaue Kristalle vom Schmp. 113–115\u00b0.

UV:  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 735 (2.04), 666 (2.66), 634 (2.69), 608 (2.72), 370 (3.25), 353 (3.39), 340 (3.27), 305 (3.76), 289 (4.66), 252  $m\mu$  (4.59).

$C_{22}H_{22}O$  (302.4) Ber. C 87.40 H 7.34 Gef. C 86.90 H 7.28

Die Umsetzung von **1** mit **2a** bzw. **2c** erfolgte nach der in der Literatur angegebenen Vorschrift<sup>3)</sup>, wobei wir z. T. molare Mengenverh\u00e4ltnisse von **1** und **2a**, c (Methode A) bzw. Molverh\u00e4ltnisse von **1**:**2c** wie 1:2 (Methode B) einsetzten.

*Nachweis des Benzylalkohols*: Das aus **1** und **2a** nach Methode A erhaltene Reaktionsgemisch wurde nach Abdampfen des \u00c4thers destilliert. Zwischen 100 und 160\u00b0/100 Torr ging eine geringe Menge durch mitgerissenes Azulen blau gef\u00e4rbte Fl\u00fcssigkeit \u00fcber. Im Destillat wurde der *Benzylalkohol* qualitativ einmal als Benzylbromid, zum anderen gaschromatographisch nach der Methode des inneren Standards nachgewiesen. Die gaschromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches selbst ergab den gleichen Befund.

Die *Dehydratisierung* von **3c** zu **4c** wurde im allgemeinen mit  $HBF_4/(H_3PO_4)^3$  (Methode C), in einigen F\u00e4llen mit  $POCl_3$  in Pyridin (Methode D) durchgef\u00fchrt.

*Methode D*: 1.00 g *Carbinol 3c* in 5 ccm absol. Pyridin wird tropfenweise mit 3 ccm reinstem, frisch dest.  $POCl_3$  versetzt und 18 Stdn. stehengelassen. Dann versetzt man mit Eiswasser, extrahiert mit \u00c4ther und w\u00e4scht die organische Phase neutral. Die Aufarbeitung erfolgt nach b).

Die nach Methode A bzw. B dargestellten Carbinole **3c** sind in Tab. 3 zusammengefa\u00df, soweit sie charakterisiert wurden. Die Carbinole **3c** mit  $R'' = m\text{-Br}$ ;  $p\text{-, } m\text{-OCH}_3$ ;  $p\text{-, } m\text{-NHCOCH}_3$ ;  $m\text{-CN}$ ;  $m\text{-, } p\text{-NO}_2$  wurden in Ausbeuten (%), Methode) von 32, A; 25, A; 15, A; 56, B; 45, B; 73, B; 22, A; 17, A erhalten, durch IR-Spektrum identifiziert und unmittelbar f\u00fcr die Dehydratisierung zu **4c** (Tab. 4) eingesetzt.

Die tricyclischen Verbindungen **9** (vgl. Tab. 2) wurden bei der Dehydratisierung von **3c** s\u00e4ulenchromatographisch an  $Al_2O_3$  (neutral, Akt. II) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Infolge ihrer geringen Menge konnten sie nur qualitativ durch IR- bzw. UV-Spektrum charakterisiert werden. [300/66]