

25. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe VIII¹⁾.

Synthese des Vetivazulens

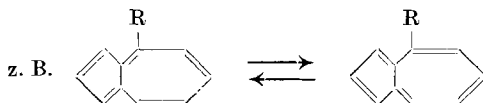
von Alexander St. Pfau † und Pl. A. Plattner.

(29. XII. 38.)

Vor einiger Zeit wurde gezeigt²⁾, dass aus den hochsiedenden Fraktionen des Vetiveröls durch Dehydrierung mit Selen ein violettes Azulen der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$ gewonnen werden kann, das mit keinem der bekannten Azulene identisch ist. Auf Grund von Abbaurisultaten, die an hydrierten Derivaten dieses Azulens erzielt wurden, konnte diesem neuen Azulen (Vetivazulen) die Formel VIII zuerteilt werden.

Wir haben damals die Frage nach der Verteilung der Doppelbindungen in diesem Skelett offen gelassen³⁾. Inzwischen ist uns die Darstellung des Azulens [$C_{10}H_8$], des Grundkörpers der Azulene, gelungen⁴⁾. Durch den Vergleich seines chemischen Verhaltens mit demjenigen der bekannten natürlichen Azulene und insbesondere durch die eingehende Untersuchung der Absorptionsspektren von Azulen, Guajazulen und Vetivazulen⁵⁾ wurde wohl der Beweis erbracht, dass der typische Bestandteil der Azulene das Ringsystem des Bicyclo [0,3,5]-decapentaens-(1,3,5,7,9) ist. Es erübrigt sich mithin, für Vetivazulen Formeln in Betracht zu ziehen, bei denen sich eine oder mehrere Doppelbindungen in exo-cyclischer Lage befinden. Unter dieser Voraussetzung ist die Konstitution des Vetivazulens durch VIII eindeutig gegeben, da die andere mögliche Verteilung der Doppelbindungen im Ringsystem infolge der symmetrischen Lage der Substituenten zur gleichen Formel führt.

Das gesamte Verhalten der Azulene macht es übrigens wahrscheinlich, dass auch unsymmetrische Substitutionsprodukte nur in einer Form beständig sein werden:



Die Verhältnisse liegen hier wohl ähnlich wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Eine eingehendere Diskussion dieser Fragen muss jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten werden.

¹⁾ VII. Mitt. Helv. **21**, 1524 (1938).

²⁾ Pfau und Plattner, Helv. **19**, 858 (1936).

³⁾ Helv. **19**, 867 (1936).

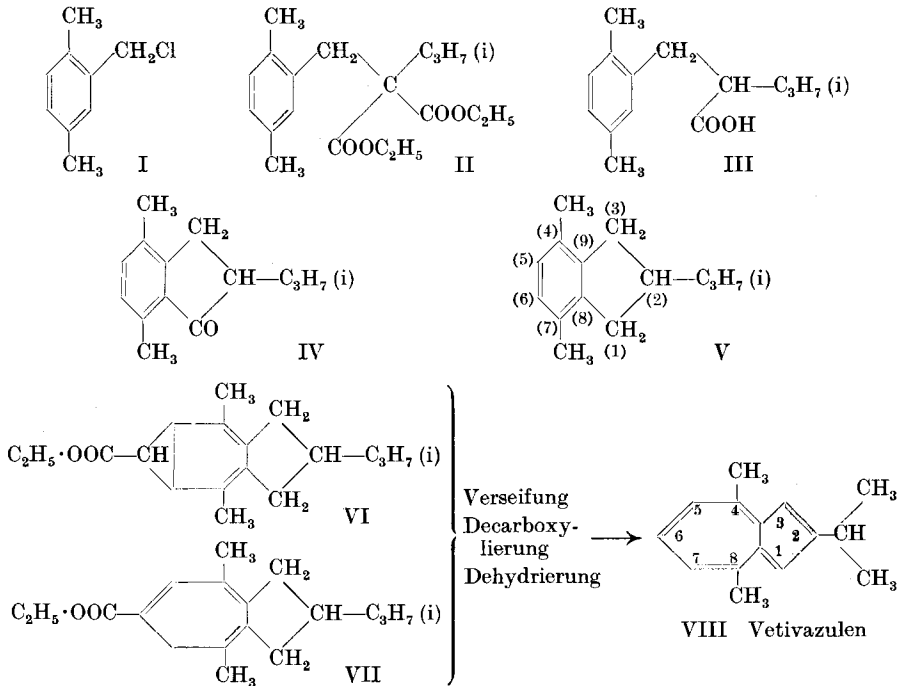
⁴⁾ Plattner und Pfau, Helv. **20**, 224 (1937).

⁵⁾ Susz, Pfau und Plattner, Helv. **20**, 469 (1937).

Vetivazulen bietet infolge seines symmetrischen Aufbaus besonders günstige Bedingungen für eine Synthese, über die im Folgenden berichtet wird.

Die grösste Schwierigkeit jeder Azulensynthese, die Herstellung des Siebenringes, wurde durch Erweiterung eines aromatischen Ringes mit Diazo-essigester nach *Buchner*¹⁾ gelöst. Wie *Buchner* in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern gezeigt hat, können durch Anlagerung von Diazo-essigester an einfache Benzolkohlenwasserstoffe Cycloheptatrien-carbonsäuren erhalten werden. Wird diese Reaktion auf Indan-Kohlenwasserstoffe übertragen, so müssen dreifach ungesättigte Carbonsäuren der Bicyclo-[0,3,5]-decanreihe entstehen, die durch Dehydrierung und Decarboxylierung in Azulene übergehen können. Diese Reaktion ist also allgemeiner Anwendung zur Synthese von Azulenen fähig, wobei ihr Wert allerdings dadurch eingeschränkt wird, dass in manchen Fällen die Möglichkeit zur Entstehung verschiedener isomerer Azulene gegeben ist. An hochalkylierten Benzolringen scheint ferner die Reaktion grösstenteils eine andere Richtung zu bevorzugen (Bildung von Phenyl-essigsäuren)²⁾.

Zur Synthese des Vetivazulens (I—VIII) wurde p-Xylol mit Formaldehyd und Salzsäure in 2,5-Dimethyl-benzylchlorid I über-



¹⁾ Vgl. *Braren und Buchner*, B. **34**, 982 (1901).

²⁾ Vgl. *Smith und Tawney*, Am. Soc. **56**, 2167 (1934).

geführt¹⁾. Durch Kondensation dieses Benzylchlorides mit Iso-propyl-malonester wurde 2,5-Dimethyl- α -isopropyl-hydrozimtsäure III erhalten, deren Chlorid durch Aluminiumchlorid zu 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanon-(1) IV cyclisiert wurde. Reduktion dieses Ketons nach *Clemmensen* gab das als Ausgangsprodukt benötigte 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan V. Smp. 23—24°.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch ein Dinitroprodukt (Smp. 137°) charakterisiert, das sich äusserst leicht bildet und wohl als o-Dinitroderivat zu formulieren ist²⁾.

Das 2-Isopropyl-4-dimethylindan V wurde nun nach *Buchner* mit Diazo-essigester kondensiert. Der Kohlenwasserstoff V ist hier mit jener Verteilung der Benzoldoppelbindungen formuliert, die nach *Mills* und *Nixon*³⁾ bei Indan-derivaten bevorzugt ist. Sowohl die *Buchner*'schen Erfahrungen⁴⁾ an substituierten Benzolen (wobei die Anlagerung hauptsächlich an jenen Doppelbindungen stattfindet, die nur mit Wasserstoff substituiert sind) als auch der sogenannte *Mills-Nixon*-Effekt liessen also eine bevorzugte Anlagerung in 5,6-Stellung (vgl. Formel V) voraussehen, die zu einheitlichen Endprodukten führen musste. Auf die Isolierung und Reindarstellung der Zwischenprodukte (tricyclischer Ester VI, bicyclischer Ester VII und bicyclische Säure) wurde verzichtet. Vielmehr wurde das roh ausdestillierte Anlagerungsprodukt (VI oder eventuell bereits VII)⁵⁾ sofort verseift und anschliessend in einer Operation dehydriert und decarboxyliert. Aus dem so erhaltenen Rohprodukt konnte leicht ein Trinitrobenzolat gewonnen werden, das nach Aussehen, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Vetivazulen-Trinitrobenzolat identisch war. Dieses Ergebnis wurde durch Vergleich der Pikrate, Trotylate und der freien Azulene selbst bestätigt. Auch das Absorptionsspektrum des synthetischen Produktes stimmte mit demjenigen des Vetivazulens⁶⁾ innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Eindeutigkeit dieser Synthese ist nicht über alle Zweifel erhaben. Immerhin ist zu betonen, dass Anlagerung an die drei nach *Buchner* bevorzugten Stellen (4—5, 5—6, 6—7) zum gleichen Azulen der Konstitution VIII (2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen) führt. Die sterisch erschwerte Anlagerung in 4—9, resp. 7—8 anderseits ergibt wohl das isomere 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-azulen, während Anlagerung in 8—9 uns recht unwahrscheinlich erscheint.

¹⁾ *v. Braun* und *Nelles*, B. **67**, 1096 (1934).

²⁾ Vgl. dazu *Fieser* und *Lothrop*, Am. Soc. **58**, 2051 (1936).

³⁾ Soc. **1930**, 2510.

⁴⁾ *Buchner* und *Schulze*, A. **377**, 259 (1910).

⁵⁾ Nach *Buchner* werden die primären Anlagerungsprodukte (wie VI) durch Erhitzen auf ca. 150° im Sinne von VI—VII aufgespalten. Es scheint deshalb möglich, dass das vorliegende Kondensationsprodukt bereits weitgehend nach VII konstituiert war.

⁶⁾ *Susz*, *Pfau*, *Plattner*, Helv. **20**, 469 (1937).

Anzeichen für die Bildung isomerer Azulene haben wir beobachtet, jedoch nicht weiter verfolgt.

Durch die vorliegende Synthese des Vetivazulens wurde also die von uns auf Grund von Abbauresultaten vorgeschlagene Formel VIII weitgehend bestätigt und das erste „natürliche“ Azulen synthetisch zugänglich gemacht.

Experimenteller Teil.

Die Mikroanalysen sind von Frä. *Dorothee Hohl* ausgeführt worden.

Isopropyl-[2,5-dimethyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester II.

2,5-Dimethyl-benzylchlorid I wurde dargestellt nach den Angaben des D.R.P. 500 912¹⁾.

18 g Natrium wurden unter 300 g Xylol zerstäubt, 160 g Isopropylmalonester dazugegeben und bis zur Auflösung des Natriums 6 Stunden am Rückfluss gekocht.

Im Verlaufe von 2 Stunden wurde nun 120 g 2,5-Dimethyl-benzylchlorid zugetropft und 10 Stunden am Rückfluss gekocht; dann wurde mit wenig Essigsäure angesäuert, Wasser zugesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation im Vakuum erhält man so 171 g des Malonesters II. Ausbeute 67% der Theorie. Sdp. 160—165⁰ (3 mm); $n_D^{20} = 1,4918$; $d_{20} = 1,026$.

α -Isopropyl-2,5-dimethyl-hydrozimtsäure III.

Isopropyl-[2,5-dimethyl-benzyl]-malonester III ist sehr schwer verseifbar.

154 g Malonester II, 150 g 50-proz. Kalilauge und 240 g Alkohol, 8 Stunden lang am Rückfluss gekocht, gaben nach der üblichen Aufarbeitung 78 g rohe Malonsäure und 42 g neutrale Produkte, die hauptsächlich aus unverseiftem Malonester II bestanden.

72 g rohe Malonsäure, im Vakuum destilliert, geben 63 g einer Fraktion vom Sdp. 160—180⁰ (4 mm), die in der Vorlage erstarrt und rohe α -Isopropyl-2,5-dimethyl-hydrozimtsäure III ist. Durch erneute Verarbeitung der neutralen Anteile wird die Ausbeute an Säure III auf 83 g = 80% der Theorie, erhöht. Die Säure ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln und wird durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther in derben Krystallen vom Smp. 69—70⁰ erhalten.

2,047 g verbrauchten 18,60 cm³ 0,5-n. NaOH
 $C_{14}H_{20}O_2$ Ber. Äquiv.-Gew. 220
 Gef. „ „ 220

¹⁾ Frdl. 17, 424; vgl. auch v. *Braun* und *Nelles*, B. 67, 1096 (1934); *Bardhan* und *Sengupta*, Soc. 1932, 2525.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanon-(1). IV.

Beim Versuche, die Säure III durch Erhitzen mit Zinn(IV)-chlorid auf 120° zu cyclisieren, wurde viel unveränderte Säure zurück-erhalten. Besser bewährte sich die Cyclisierung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid. 150 g Säure III und 150 g Thionylchlorid wurden ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und schliesslich im Vakuum destilliert. Ausbeute an Säurechlorid 160 g. Sdp. 135° (3 mm). Das so erhaltene Säurechlorid wurde zu einer Suspension von 80 g Aluminiumchlorid in 200 cm³ Benzol getropft. Nach 4-stündigem Stehen wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, gewaschen und mit *Widmer*-Kolonne destilliert. Ausbeute 118 g eines schwach gelblichen Öls vom Sdp. 146° (3 mm); $n_D^{20} = 1,5372$.

4,210 mg Subst. gaben 12,815 mg CO₂ und 3,330 mg H₂O

C ₁₄ H ₁₈ O	Ber. C 83,11	H 8,97%
Gef. „	83,01	„ 8,85%

Das Keton IV gibt, wohl infolge sterischer Hinderung, kein Semicarbazon und kein Oxim. Die Ketonnatur des Produktes zeigt sich jedoch in seiner Reduzierbarkeit zum Alkohol.

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanol-(1).

20 g des Indanons IV in 150 cm³ absolutem Alkohol werden rasch mit 10 g Natrium versetzt. Nach Zersetzen mit Wasser wird das Reduktionsprodukt im *Claisen*-Kolben destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 130—140° (3 mm) erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Petroläther werden feine weisse Nadeln vom Smp. 98—99° erhalten.

4,140 mg Subst. gaben 12,525 mg CO₂ und 3,615 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O	Ber. C 82,29	H 9,87%
Gef. „	82,51	„ 9,77%

2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan V.

50 g Zink wurden mit 5-proz. Quecksilber(II)-chloridlösung amalgamiert. Nach Abgiessen der Amalgamierungslösung wurden 100 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indanon IV, 200 g Wasser und 500 g Salzsäure zugegeben. Dann wurde 1 Tag am Rückfluss gekocht, abgetrennt, gewaschen und mit *Widmer*-Kolonne destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 108—110° (3 mm); $n_D^{20} = 1,518$, erstarrt beim Abkühlen in Eis. Durch Umkrystallisieren aus Methanol werden farblose Krystalle vom Smp. 23—24° erhalten.

3,915 mg Subst. gaben 12,790 mg CO₂ und 3,725 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀	Ber. C 89,29	H 10,71%
Gef. „	89,10	„ 10,64%

Oxydation des Kohlenwasserstoffs ergab, wie erwartet, Mellophansäure, die als Tetramethylester vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 129—130° identifiziert wurde.

5,6-Dinitro-2-isopropyl-4,7-dimethyl-indan.

Einige Tropfen des Indans V wurden in 1 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und Nitriersäure zutropft. Es schieden sich augenblicklich gelbe Krystalle aus. Mit Wasser verdünnt, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Reaktionsprodukt schwach gelbe Nadeln vom Smp. 137°.

3,995 mg Subst. gaben 8,840 mg CO₂ und 2,310 mg H₂O

3,995 mg Subst. gaben 0,3616 cm³ N₂ (19°, 722,5 mm)

C₁₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 60,40 H 6,52 N 10,07%
 Gef. „ 60,35 „ 6,47 „ 10,06%

Vetivazulen VIII.

Zu 200 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan V, die im Ölbad am Rückflusskühler auf 130° erhitzt wurden, liess man im Verlaufe einer Stunde 50 g Diazo-essigester zutropfen. Dann wurde noch 3 Stunden bei langsam bis 160° ansteigender Temperatur erhitzt. Das gesamte Reaktionsprodukt wurde im *Claisen*-Kolben destilliert, wobei ungefähr 160 g 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan V zurückgewonnen wurden. Als Reaktionsprodukt wurden 54 g eines dunkelbraunen Öls innerhalb der Siedegrenzen 140—180° (3 mm) aufgefangen. Da erneute Destillation diese Fraktion weder aufhellte noch in Anteile von einigermaßen konstantem Siedepunkt aufspaltete, wurde dieses Rohprodukt direkt verseift. 25 g rohe Esterfraktion, 100 cm³ Alkohol und 20 cm³ konz. Natronlauge wurden 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, 5 g Unverseiftes mit Äther extrahiert und die erhaltene Säure destilliert. Ausbeute 12 g; Siedegrenzen 160—185° (2 mm). Dunkles, viscoses Öl.

Dehydrierung und Decarboxylierung: 12 g der einmal destillierten Säure und 1 g 10-proz. Palladiumkohle wurden in einem Pyrex-Destillationskolben rasch mit freier Flamme bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das von wenig Wassertropfen befreite Dehydrierungsprodukt wurde darauf sorgfältig fraktioniert. Vorlauf: 1 g fast farblos. Hauptfraktion: 4,7 g, Sdp. 140—180° (2 mm), dunkelviolett. Nachlauf: 2,0 g fast farblos.

Die Hauptfraktion wurde mit 5 g Trinitrotoluol und 15 cm³ Alkohol aufgeköcht und nach dem Erkalten abgesaugt. Das so erhaltene Gemisch von viel Trinitrotoluol mit Vetivazulen-Trotylat wurde mit warmem Cyclohexan ausgelaugt und die Cyclohexan-Lösung durch Aluminiumoxyd (*Brockmann*)¹⁾ filtriert. Das Filtrat gab nach dem Verdampfen des Cyclohexans 0,638 g eines violetten Öls. Mit 0,694 g Trinitrobenzol in 20 cm³ Alkohol wurden daraus 1,071 g Trinitrobenzolat vom Smp. 149—150° erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Smp. von 151,5—152°

¹⁾ Plattner und Pfau, Helv. **20**, 230 (1937).

erreicht, und das Produkt war nach Aussehen und Mischschmelzpunkt identisch mit dem Trinitrobenzolat des Vetivazulens VIII aus Vetiveröl.

0,454 g des synthetischen Trinitrobenzolats gaben, an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan zersetzt, 0,201 g (92% der Theorie) destilliertes Vetivazulen, das in Kohlendioxyd-Aceton erstarrte und bei 32—33° wieder schmolz.

4,000 mg Subst. gaben 13,265 mg CO₂ und 3,270 mg H₂O

C ₁₅ H ₁₈	Ber. C	90,84	H	9,16%
	Gef. „	90,44	„	9,15%

Das Absorptionsspektrum im Ultraviolett sowie die im sichtbaren Teil gemessenen breiten Absorptionsbanden bestätigen die Identität des Produktes mit natürlichem Vetivazulen.

Das Ergebnis wurde ferner bestätigt durch den Vergleich der Trotylate und der Pikrate der natürlichen und der synthetischen Verbindungen.

Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte. Trotylat: 80,5—81°¹⁾

Pikrat: 121,5—122°

Genf-Vernier, wissenschaftliche Laboratorien der Firma
L. Givaudan & Cie, S. A.

26. Beiträge zur Kenntnis der Oxycellulose I

von Fritz Müller.

(17. II. 32.)²⁾

Die als „Oxy- und Hydrocellulose“ bezeichneten Reaktionskomplexe spielen bekanntlich in der Textilindustrie eine grosse Rolle als Hauptursache der Faserschädigungen bei cellulosehaltigem Material. Trotz der sehr eingehenden Bearbeitung, die diese Abbauprodukte sowohl von wissenschaftlichen als auch von technischen Gesichtspunkten aus erfahren haben, sind wir heute noch nicht in der Lage, und dies betrifft besonders die regenerierten Cellulosen, diese Substanzgemische in jedem Falle mit absoluter Sicherheit identifizieren zu können.

Was die Oxycellulose anbetrifft, so hat *Haller*³⁾ dieses Abbauprodukt als eine durch Oxydation geschädigte Cellulose definiert, welche *Fehling*'sche Lösung reduziert, Indanthren gelb G in alkalischem

¹⁾ Vgl. *Helv.* **19**, 871 (1936). Der dort angegebene Schmelzpunkt liess sich durch erneute Reinigung etwas erhöhen.

²⁾ Datum der Hinterlage als versiegeltes Schreiben; von der Redaktion auf Wunsch des Verfassers eröffnet am 27. Dezember 1938.

³⁾ *Haller*, *Helv.* **14**, S. 578 (1931); *Melliand's Textilberichte* **12**, 257 und 517 (1931).