

Krystallisieren bei -10° wurde das rohe Trinitro-benzolat, 550 mg, chromatographisch zerlegt. Das freie Azulen wurde destilliert und in 2 Teile geteilt, die mit den berechneten Mengen Trinitro-benzol resp. Pikrinsäure in die Additionsverbindungen übergeführt wurden.

Das Trinitro-benzolat wurde aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz dann bei $177-178^{\circ}$ und zeigte mit synthetischem¹⁾ Material gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. Ein Teil dieses Trinitro-benzolates wurde erneut zerlegt und diente zur Aufnahme des U.V.-Spektrums (Fig. 1) und der Banden im sichtbaren Spektralbereich¹⁾.

3,693 mg Subst. gaben 7,913 mg CO_2 und 1,332 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_3$ Ber. C 58,53 H 4,09%

Gef. „ 58,47 „ 4,03%

Das Pikrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $142-143^{\circ}$ und war mit synthetischem¹⁾ Pikrat nach Aussehen und Misch-Schmelzpunkt identisch.

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt. Die U.V.-Spektren hat *Frl. Dr. E. Pfanner* in unserem Institute aufgenommen.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

111. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(45. Mitteilung)²⁾.

Synthese des 1,4-Dimethyl-azulens

von *Pl. A. Plattner* und *J. Wyss*.

(29. VI. 40.)

Zum Vergleich mit dem in der vorhergehenden Arbeit²⁾ beschriebenen Azulen $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, das als Abbau-Produkt des Guajols erhalten worden ist, haben wir das 1,4-Dimethyl-azulen II dargestellt. Wie am angegebenen Orte gezeigt wurde, ist das Abbauprodukt mit dem synthetischen 1,4-Dimethyl-azulen vollständig identisch.

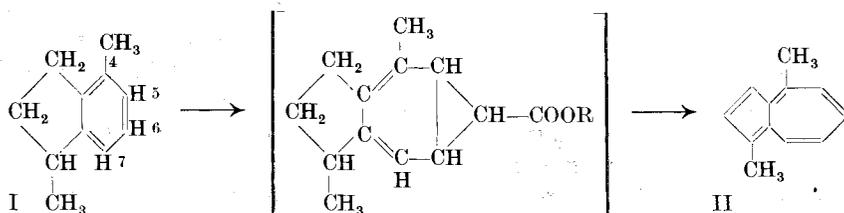
Zur Darstellung des neuen Azulens wurde ein Verfahren angewendet, das bereits die Synthese des Vetiv-azulens³⁾ ermöglicht hat. 1,4-Dimethyl-indan (I) wurde mit Diazo-essigester umgesetzt und das entstandene Kondensationsprodukt — nach Verseifung — durch Destillation in Gegenwart von Palladium-Kohle gleichzeitig decarboxyliert und dehydriert. Auch in diesem Falle verlief die Kon-

¹⁾ *Helv.* **23**, 907 (1940).

²⁾ *44. Mitt. Helv.* **23**, 897 (1940).

³⁾ *Pfau* und *Plattner*, *Helv.* **22**, 202 (1939).

denensation recht einheitlich, da sich der Diazo-essigester in der Hauptsache in 5,6-Stellung anlagern dürfte.



1,4-Dimethyl-azulen (II) ist ein blaues Öl, das bis zu Temperaturen von -10° nicht fest wird. Sein Pikrat schmilzt bei $142-143^{\circ}$, das Trinitro-benzolat bei $177-178^{\circ}$.

Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren zeigt in Hexan Banden bei 721 (stark), 691 (schwach), 652 (st.), 625 (mittel), 595 (st.), 571 (schw.) und $548\text{ m}\mu$ (schw.). Weitere sehr schwache Banden scheinen bei 529 und $509\text{ m}\mu$ zu liegen. Wie bei Azulen und Guaj-azulen sind auch hier die erste, dritte und fünfte Bande bedeutend stärker als die übrigen¹⁾. Die Absorptionskurve im U. V. ist in der vorangehenden Arbeit²⁾ wiedergegeben. In ihrem allgemeinen Charakter entspricht sie den bekannten Absorptionskurven von Azulen und Guaj-azulen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheinen jedoch die Abweichungen der U. V.-Absorptionskurven der verschiedenen Azulene genügend gross, um eine sichere Identifizierung derselben zu erlauben.

Da es einerseits bekannt ist, dass Pikrate und Trinitro-benzolate der Naphtalinreihe untereinander oft keine oder nur sehr geringe Schmelzpunktserniedrigungen geben, und da andererseits die Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunkts-Bestimmungen der fast schwarzen Azulen-Additionsverbindungen etwas unsicher sind, so dürfte den Absorptionsspektren wohl die grösste Bedeutung für den Vergleich von Azulenpräparaten zukommen.

Wie bereits erwähnt, diente als Ausgangsmaterial der eigentlichen Azulen-synthese das 1,4-Dimethyl-indan I. Zur Herstellung eines einheitlichen Kohlenwasserstoffs dieser Konstitution benützten wir Benzylchlorid, das zuerst in o-Tolylchlorid übergeführt wurde. Durch Kondensation mit Malonester wurde daraus 2-Methyl-hydrozimtsäure und durch Cyclisierung derselben 4-Methyl-indanon-(1) vom Smp. 96° erhalten. Umsetzung mit Methyl-magnesium-jodid, Wasserabspaltung und Hydrierung des 1,4-Dimethyl-indens ergaben schliesslich das gesuchte 1,4-Dimethyl-indan.

¹⁾ *Susz, Pfau und Plattner, Helv. 20, 471 (1937).*

²⁾ *Helv. 23, 901 (1940).*

Experimenteller Teil¹⁾.

o-Xylylchlorid.

Dargestellt aus Benzylchlorid nach den Angaben von *Reichstein, Cohen, Ruth* und *Meldahl*²⁾. Ausbeute 38% d. Th.; Sdp. (12 mm) 80°
 $n_D^{20} = 1,5410$.

6,342 mg Subst. gaben 6,476 mg AgCl
 C_8H_9Cl Ber. Cl 25,21 Gef. Cl 25,26%

[2-Methyl-benzyl]-malonsäure-diäthylester.

26,0 g unter Xylol zerstäubtes Natrium, 600 g Xylol, 180 g Malonester und 174 g o-Xylylchlorid wurden 7 Stunden im Ölbad am Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung ergab 122 g [2-Methyl-benzyl]-malonester³⁾ vom Sdp. 164—172° (11 mm).

$n_D^{20} = 1,4910$. Ausbeute 27% d. Th.

4,330 mg Subst. gaben 10,848 mg CO₂ und 3,039 mg H₂O
 $C_{15}H_{20}O_4$ Ber. C 68,20 H 7,50%
 Gef. „ 68,32 „ 7,85%

2-Methyl-hydrozimtsäure.

122 g des Malonesters wurden mit 120 g 50-proz. Kalilauge und 220 g Alkohol 7 Stunden am Rückfluss verseift. Nach dem Ansäuern wurde die rohe Malonsäure in Äther aufgenommen und durch Destillation im Wurstkolben decarboxyliert. Die erstarrte rohe 2-Methyl-hydrozimtsäure, 61 g, wurde aus Benzol umkrystallisiert. Das analysierte Produkt schmolz konstant bei 103—104°, in Übereinstimmung mit Angaben anderer Autoren⁴⁾.

3,610 mg Subst. gaben 9,700 mg CO₂ und 2,298 mg H₂O
 $C_{10}H_{12}O_2$ Ber. C 73,20 H 7,30%
 Gef. „ 73,27 „ 7,12%

4-Methyl-indanon.

61 g 2-Methyl-hydrozimtsäure wurden mit 90 g Thionylchlorid und 200 g Benzol eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und gaben 52 g Säurechlorid vom Sdp. 118—121° (12 mm). Dieses wurde bei Zimmertemperatur zu einer Suspension von 36 g Aluminiumchlorid in 150 g Benzol getropft. Nach 4-stündigem Stehen wurde aufgearbeitet. Das 4-Methyl-indanon destillierte bei 136—141° (14 mm) und erstarrte in der Vorlage. Einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gab 30 g reines Keton vom Smp. 96°, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur⁵⁾.

3,657 mg Subst. gaben 11,037 mg CO₂ und 2,280 mg H₂O
 $C_{10}H_{10}O$ Ber. C 82,16 H 6,90%
 Gef. „ 82,36 „ 6,98%

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ *Helv.* **19**, 414 (1936).

³⁾ *Hoch*, C. r. **192**, 1464 (1931).

⁴⁾ *Young*, B. **25**, 2104 (1892).

⁵⁾ *Young*, B. **25**, 2104 (1892).

1,4-Dimethyl-indan.

Eine Suspension von 30 g 4-Methyl-indanon in Äther wurde mit einer *Grignard*-Lösung aus 35 g Methyljodid und 10 g Magnesiumspänen umgesetzt. Das bei der Aufarbeitung erhaltene Gemisch von Dimethyl-indanol und Dimethyl-inden wurde durch Destillation über wenig Kaliumbisulfat vollständig dehydratisiert. Das rohe Inden wurde rektifiziert und ergab eine Hauptfraktion, 19,5 g, vom Sdp. 93—98° (11 mm); $n_D^{20} = 1,5577$.

Diese wurde mit 2 g *Raney*-Nickel in 100 cm³ Feinsprit hydriert.

Das Hydrierungsprodukt destilliert bei 86° (11 mm); 18,5 g; $n_D^{20} = 1,5250$.

3,828 mg Subst. gaben 12,683 mg CO₂ und 3,337 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₄	Ber. C 90,35	H 9,65%
	Gef. „ 90,42	„ 9,75%

1,4-Dimethyl-azulen.

51 g 1,4-Dimethyl-indan wurden im Ölbad auf ca. 135—150° erhitzt und dann mit 5 g Diazo-essigester versetzt. Nach dem Nachlassen der Stickstoffentwicklung (5 Stunden) wurde eine neue Portion von 5 g Diazo-essigester zugegeben und weitere 5 Stunden bei langsam bis 165° ansteigender Bad-Temperatur erhitzt. Destillation des Ansatzes ergab:

Fraktion 1:	70—153° (13 mm)	47,4 g zurückgewonnenes Indan
Fraktion 2:	—176°	7,8 g

Die erste Fraktion wurde erneut nach obigen Angaben angesetzt und ergab

Fraktion 1a:	70—142° (14 mm)	41 g
Fraktion 2a:	—214°	12 g

Fraktion 2 und 2a, 19,8 g, wurden mit 40 g 50-proz. Kalilauge und 130 cm³ Alkohol 7 Stunden am Rückfluss verseift. Nach Extraktion von neutralen Anteilen (ca. 0,5 g) mit Äther wurde die rohe Säure destilliert, Sdp._{13 mm} 186—195°. Ausbeute 11,2 g eines dicken braunen Öles, das direkt weiter verarbeitet wurde.

11,2 g Säure und 1,3 g ca. 20-proz. Palladium-Kohle wurden rasch mit freier Flamme destilliert. Rückstand 2,4 g. Destillat 9,0 g. Dieses wurde durch Fraktionierung in Säure und den azulenhaltigen, tiefersiedenden Anteil getrennt. Der letztere wurde in wenig Alkohol aufgenommen und unter jeweiligem Aufkochen in kleinen Portionen so lange mit Trinitro-benzol versetzt, bis beim Abkühlen neben dem Azulen-trinitro-benzolat auch Trinitro-benzol auskrystallisierte. Das Gemisch wurde nun abgesaugt (1,5 g), mit wenig Alkohol gewaschen und nach kurzem Trocknen in Cyclohexan suspendiert und durch eine Kolonne von Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert¹⁾. Nach

¹⁾ *Plattner* und *Pfau*, *Helv.* **20**, 231 (1937).

dem Abdestillieren des Cyclohexans verblieb praktisch reines 1,4-Dimethyl-azulen, das mit der berechneten Menge Trinitro-benzol nach einmaligem Umkrystallisieren reines Trinitro-benzolat gab.

Trinitro-benzolat: Zur Analyse wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Exsikkator über Calciumchlorid 3 Stunden getrocknet. Smp. 177—178°, schwarze Nadeln.

3,810 mg Subst. gaben 8,186 mg CO₂ und 1,425 mg H₂O

2,950 mg Subst. gaben 0,304 cm³ N₂ (21°, 724 mm)

C₁₈H₁₅O₆N₃ Ber. C 58,53 H 4,09 N 11,38%

Gef. „ 58,63 „ 4,19 „ 11,41%

Pikrat: Aus reinem 1,4-Dimethyl-azulen mit der berechneten Menge Pikrinsäure. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert und 3 Stunden über Calciumchlorid getrocknet. Smp. 142—143°. Schwarze Nadeln.

3,954 mg Subst. gaben 8,17 mg CO₂ und 1,44 mg H₂O

1,990 mg Subst. gaben 0,189 cm³ N₂ (19°, 721 mm)

C₁₈H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,10 H 3,92 N 10,91%

Gef. „ 56,39 „ 4,08 „ 10,52%

1,4-Dimethyl-azulen. Aus reinem Trinitro-benzolat durch Zersetzung an Aluminiumoxyd, wie oben beschrieben, und Mikro-Destillation zur Entfernung der letzten Reste von Lösungsmittel. Blaues Öl.

2,902 mg Subst. gaben 9,804 mg CO₂ und 2,005 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,20 „ 7,73%

Absorptionskurve im U. V. vgl. Seite 901.

Sichtbares Spektrum: Visuelle Beobachtung an ca. 0,01-molarer Lösung in Hexan; Schichtdicke 0,5 cm; *Löwe-Schumm*-Spektroskop. Banden vgl. theoretischer Teil.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.