

94. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(69. Mitteilung¹⁾)

Über eine neue Azulen-Synthese

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek.

(29. III. 46.)

Die meisten der bis jetzt hergestellten Azulene sind nach dem erstmals für die Synthese des Vetivazulens²⁾ verwendeten Prinzip, d. h. durch Anlagerung von Diazo-essigester an Indane, gewonnen worden. In einzelnen Fällen ist der Aufbau des Bicyclo-[0,3,5]-decan-Systems durch Ringerweiterung mit Diazomethan aus den entsprechenden Hydrindanonen³⁾ oder durch *Demjanow'sche* Umlagerung von Aminomethyl-hydrindanen⁴⁾ erfolgt, während die allerersten Azulen-Synthesen⁵⁾ ihren Ausgang von dem nach *Hückel*⁶⁾ aus $\Delta^{9,10}$ -Octalin, bzw. Cyclodecan-dion-(1,6) erhältlichen Cyclopenteno-cycloheptanon nahmen.

Von allen diesen Methoden ist zweifellos die Diazo-essigester-Methode die einfachste und schnellste. Sie besitzt jedoch den grossen Nachteil, in gewissen Fällen besonders in bezug auf die Substituenten in 5, 6 und 7 nicht eindeutig zu sein⁷⁾ und lässt sich vor allem für die Herstellung von in Stellung 6 substituierten Azulenen nicht allgemein verwenden.

Wir haben deshalb versucht, das Azulen-Gerüst auf einem neuen Wege, d. h. ausgehend von Cycloheptanon durch Angliederung des 5-Ringes zu synthetisieren. In dieser Weise sollte es möglich sein, bei Verwendung geeigneter substituierter Cycloheptanone auch einige der bisher schwerer zugänglichen Azulene in eindeutiger Synthese zu erhalten.

In der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe ist, als Zwischenprodukt einer in dieser Art durchgeführten Synthese, das Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) (I) beschrieben worden. Die angegebene Konstitution dieser Verbindung liess sich durch ihre Überführung in 2-Äthyl-(IV) bzw. 2-n-Propyl-azulen (IVa) bestätigen.

Das Keton (I) reagierte leicht mit Äthyl-magnesium-jodid. Aus dem entstehenden Alkohol (II) haben wir Wasser abgespalten und den Kohlenwasserstoff (III) nach einer von *A. Studer* in unserem Institut

¹⁾ 68. Mitt. Helv. **29**, 730 (1946).

²⁾ *A. St. Pfau* † und *Pl. A. Plattner*, Helv. **22**, 202 (1939).

³⁾ *R. R. Coats* und *J. W. Cook*, Soc. **1942**, 559.

⁴⁾ *H. Arnold*, B. **76**, 777 (1943).

⁵⁾ *A. St. Pfau* und *Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 858 (1936).

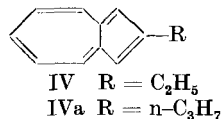
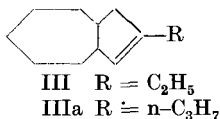
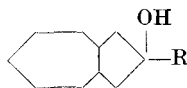
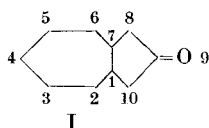
⁶⁾ *W. Hückel* und *L. Schnitzspahn*, A. **505**, 274 (1933).

⁷⁾ Vgl. dazu *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger*, Helv. **25**, 590 (1942).

entwickelten Mikrodehydrierungsmethode¹⁾ in das bekannte 2-Äthyl-azulen (IV) übergeführt²⁾). Die bei 44° schmelzende Verbindung zeigte, wie bereits³⁾ mitgeteilt wurde, die gleichen Absorptionsbanden im Sichtbaren, wie unser früher auf anderem Wege erhaltenes Präparat. Lediglich in den Angaben über die Intensitäten einzelner Banden finden sich kleine, auf individueller Beurteilung beruhende, Abweichungen⁴⁾.

Auch das bis jetzt nicht bekannte 2-n-Propyl-azulen (IVa) war aus dem Keton (I) durch Umsetzung mit n-Propyl-magnesium-bromid und Dehydrierung leicht zugänglich. Die Absorptionsbanden des über sein Trinitro-benzolat (Smp. 118—119°) gereinigten, auch bei tieferer Temperatur nicht krystallisierenden 2-n-Propyl-azulens sind, wie wir erwarteten, praktisch identisch mit denjenigen des 2-Methyl-, 2-Äthyl- und 2-Isopropyl-azulens⁵⁾.

Die Resultate der Absorptionsmessungen sind im experimentellen Teil angegeben.



Experimenteller Teil⁶⁾.

2-Äthyl-azulen (IV).

3,08 g Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) (I) wurden in Äther gelöst und innerhalb von 40 Minuten zu einer Lösung von Äthyl-magnesium-jodid (aus 5 g Äthyljodid und 0,8 g Mg in 50 cm³ Äther) zugetropft. Nach Abklingen der Reaktion wurde noch eine Stunde gekocht. Die Zersetzung des Reaktionsproduktes erfolgte mit Eiswasser und NH₄Cl. Man erhielt nach dem üblichen Aufarbeiten 3,23 g Öl. Die Wasserabspaltung aus dem Rohalkohol (II) erfolgte durch Erhitzen mit 1,5 g frisch geschmolzenem Kaliumhydrogensulfat bei 180—190° Badtemperatur. Das stark ungesättigte Reaktionsprodukt destillierte bei 98—101° (11 mm). Nach einer zweiten analogen Behandlung mit Kaliumhydrogensulfat wurden 1,95 g Destillat (98—100°, 11 mm) erhalten.

In einem Kragenkolben wurden 60 mg 20-proz. Palladiumkohle vorgelegt und auf 330—350° (Badtemperatur) erhitzt. Durch ein Kapillarrohr liess man nun 1,1 g Kohlenwasserstoff (III) so langsam zutropfen, dass das Produkt sofort verdampft wurde und sich im Kölbchen nie Flüssigkeit befand. Das Dehydrierungsgemisch wird mit Hilfe eines

¹⁾ Vgl. den experimentellen Teil.

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter und J. Schmidt, B. **74**, 1522 (1941).

³⁾ Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. **28**, 1636 (1945).

⁴⁾ Vgl. Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 294 E (1941).

⁵⁾ Vgl. dazu die Tabelle in Helv. **28**, 1637 (1945).

⁶⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

oberhalb des Kragens angebrachten Kühlers kondensiert. Das Material sammelt sich im Kragen und wird nach Beendigung der Reaktion mit einer Pipette herausgenommen. Das Dehydrierungsprodukt wurde nun zwischen Petroläther und 80-proz. Phosphorsäure verteilt. Aus dem in Petroläther löslichen Anteil konnte 880 mg Material erhalten werden, das auf gleiche Art noch viermal dehydriert wurde. Die gesammelten Phosphorsäure-Auszüge wurden nochmals über Phosphorsäure gereinigt, wonach die Ausbeute 135 mg Roh-Azulen betrug. Dieses wurde mit der berechneten Menge Trinitro-benzol in Feinsprit versetzt und dann das auskrystallisierende Trinitro-benzolat an Aluminiumoxyd zerlegt. Ausbeute 100 mg krystallisiertes 2-Äthyl-azulen (IV). Aus 40 mg desselben wurde ein Trinitro-benzolat hergestellt, das bei 106° schmolz und mit einem auf anderem Wege gewonnenen¹⁾ 2-Äthyl-azulen-Trinitro-benzolat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Zur Analyse wurde über CaCl₂ bei Normaldruck getrocknet.

3,793 mg Subst. gaben 8,133 mg CO₂ und 1,356 mg H₂O

3,060 mg Subst. gaben 0,309 cm³ N₂ (16°, 727 mm)

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

Gef. „ 58,51 „ 4,00 „ 11,41%

Das krystallisierte Azulen wurde zur Analyse im Wasserstrahlvakuum destilliert; Smp. 44°.

3,757 mg Subst. gaben 12,688 mg CO₂ und 2,626 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,14 „ 7,82%

Absorptions-Spektrum im Sichtbaren (in Hexan): 676 mμ (f); 661 (s); 651 (m); 637 (m); 625 (m); 614 (f); 602 (s); 591 (m); 580 (m); 570 (f); 562 (f); 551 (s); 542 (s); 534 (s); 524 (s).

2-n-Propyl-azulen (IVa).

3,09 g Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(9) wurden ähnlich, wie es oben für die Äthyl-Verbindung beschrieben ist, mit n-Propyl-magnesium-bromid umgesetzt. Nach Wasserabspaltung und wiederholter Destillation über Natrium konnten 1,82 g ungesättigter Kohlenwasserstoff (IIIa) erhalten werden. Davon wurden 1,20 g zu 2-n-Propyl-azulen dehydriert. Nach fünfmaliger Dehydrierung wurden 340 mg Phosphorsäure-Auszüge erhalten, die gesamthhaft nochmals über Phosphorsäure und anschliessend über das Trinitro-benzolat gereinigt wurden.

Das 2-n-Propyl-azulen (IVa) krystallisierte selbst beim längeren Abkühlen in Kohlendioxyd-Schnee nicht.

Das Trinitro-benzolat schmilzt bei 118—119° und wurde zur Analyse über CaCl₂ (Normaldruck) getrocknet.

3,752 mg Subst. gaben 8,177 mg CO₂ und 1,505 mg H₂O

2,078 mg Subst. gaben 0,204 cm³ N₂ (20°, 734 mm)

C₁₉H₁₇O₆N₃ Ber. C 59,52 H 4,48 N 10,96%

Gef. „ 59,48 „ 4,49 „ 11,04%

Absorptions-Spektrum im Sichtbaren (Petroläther): 677 mμ (f); 664 (m); 651 (m); 637 (m); 625 (m); 614 (f); 603 (s); 592 (s); 581 (s); 570 (f); 562 (f); 551 (s); 542 (s); 533 (s).

Ein Pikrat konnte mit der geringen zur Verfügung stehenden Menge Azulen nicht erhalten werden, da sich dasselbe beim Umkrystallisieren sehr leicht zersetzt.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

¹⁾ Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. **28**, 1636 (1945).