

141. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.(77. Mitteilung¹⁾).**Über neuere Synthesen des 5-Methyl-azulens**von **Pl. A. Plattner, A. Fürst** und **A. Studer.**

(10. V. 47.)

Vor einiger Zeit hat *H. Arnold*²⁾ über Versuche zur Herstellung des 6-Methyl-azulens (XIII) berichtet. Er ging dabei von der Überlegung aus, dass bei der Behandlung von 5-Aminomethyl-hydrindan (VI) mit salpetriger Säure, nach Oxydation der unter Ringerweiterung primär gebildeten Alkohole, zwei verschiedene Ketone (VII) bzw. (VIII) mit Lage der Keto-Gruppe in 4- bzw. 3-Stellung des Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüsts entstehen können. Diese Ketone müssten sich je nach der Lage der Keto-Gruppe in 6- bzw. 5-Alkyl-azulene überführen lassen. Tatsächlich erhielt *Arnold* auf dem genannten Wege zwei verschiedene Ketone (Semicarbazone Smp. 183 und 163⁰), aber aus beiden nur ein und dasselbe Methyl-azulen. Da dieses vom bekannten 5-Methyl-azulen³⁾ (XIV) etwas abwich, wurde — allerdings mit einigem Vorbehalt — dafür die Konstitution eines 6-Methyl-azulens (XIII) in Betracht gezogen. Sowohl *F. Šorm* und *J. Fajkoš*, als auch wir selbst, haben nun vor kurzem⁴⁾ unabhängig voneinander das 6-Methyl-azulen (XIII) auf eindeutigem Wege synthetisiert und damit gezeigt, dass für das *Arnold'sche* Präparat diese Konstitution nicht in Frage kommen kann. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung haben wir auch die Versuche von *Arnold*⁵⁾ zum Teil nachgearbeitet und geben im folgenden die von uns erzielten Resultate bekannt, soweit sie von denjenigen von *Arnold* abweichen.

Als Ausgangsmaterial diente uns das 5-Oxy-indan (I), dessen Hydrierung unter den gewählten Bedingungen zu einem Gemisch stereoisomerer 5-Oxy-hydrindane (II) führte. Das aus II leicht erhältliche⁶⁾ Gemisch (III) cis-trans-isomerer Ketone wurde zur Ring-erweiterung zuerst mit Diazomethan umgesetzt⁷⁾. Nach Behandlung

¹⁾ 76. Mitt. Helv. **30**, 910 (1947).

²⁾ *H. Arnold*, B. **76**, 777 (1943).

³⁾ *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger*, Helv. **25**, 590 (1942).

⁴⁾ *F. Šorm* und *J. Fajkoš*, Chemický Obzor **19**, 181 (1944), in englischer Übersetzung: Collect. Trav. chim. Tchécosl. **12**, 81 (1947); *Pl. A. Plattner* und *A. Studer*, Helv. **29**, 1432 (1946).

⁵⁾ B. **76**, 777 (1943).

⁶⁾ Vgl. dazu *W. Hückel* und *E. Goth*, B. **67**, 2104 (1934).

⁷⁾ Vgl. *B. Eistert*, in Neuere Methoden d. präp. org. Chemie (Berlin 1943) S. 398.

des Reaktionsproduktes mit verdünnter Säure, wobei die bei dieser Umsetzung in beträchtlicher Menge entstandenen Oxido-Verbindungen zu Glykolen aufgespalten wurden, konnten wir neben Ausgangsmaterial die folgenden Ketone in Form ihrer Semicarbazone isolieren:

- a) cis-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3) (VIII); Semicarbazon Smp. 183° bzw. 203°¹⁾.
- b) trans-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3) (IX); Semicarbazon Smp. 151°.
- c) ein Bicyclo-[0,3,6]-undecanon; Semicarbazon Smp. 184°.

Die den unter a) und b) beschriebenen Ketonen zugeteilte Konstitution und Konfiguration werden wir weiter unten begründen.

Die beiden Ketone (VIII) und (IX) konnten wir in etwas anderem Mengenverhältnis aus dem gleichen Ausgangsmaterial (III) auch auf folgende Weise gewinnen. Anlagerung von Blausäure an das Gemisch der Hydrindanone-(5) (III) ergab in guter Ausbeute ein Gemisch isomerer Cyanhydrine (IV), dessen Hydrierung zu den folgenden Produkten führte:

- d) ein 5-Aminomethyl-hydrindan (VI); Hydrochlorid Smp. 239—241°²⁾; das Pikrat schmilzt bei 153°.
- e) ein 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan (V); Hydrochlorid Smp. 205; Pikrat Smp. 164°.
- f) ein Kondensationsprodukt C₂₀H₃₁ON, das beim Kochen mit verdünnter Salzsäure 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan (V) lieferte.

Die Desaminierung des 5-Aminomethyl-hydrindans³⁾ (VI) (vgl. unter d) verlief entsprechend den Angaben von *Arnold*, der allerdings das Amin auf einem anderen Wege erhielt. Die Oxydation der primär entstandenen Alkohole mit Chromsäure führte zu den bereits erwähnten Ketonen (VIII) und (IX).

Das von *Arnold* isolierte Semicarbazon vom Smp. 183° entspricht offenbar dem Keton (VIII). Der Schmelzpunkt dieses Derivates ist stark von der Art des Erhitzens abhängig (vgl. dazu S. 1096, Anm. 1). Das *Arnold'sche* Semicarbazon vom Smp. 163°, das wir ebenfalls beobachteten, lässt sich durch fortgesetztes Umkrystallisieren in das Semicarbazon vom Smp. 183° bzw. 203° (Hauptmenge) des Ketons VIII und dasjenige vom Smp. 151° (Keton IX) auftrennen.

Aus dem nur durch Destillation gereinigten Oxy-amin (V) (vgl. unter e), das sterisch ebenfalls nicht einheitlich ist, erhielten wir nach der Desaminierung mit salpetriger Säure ein Keton-Gemisch, aus dem sich durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone ebenfalls die beiden Bicyclo-[0,3,5]-decanone-(3) (VIII und IX) isolieren liessen.

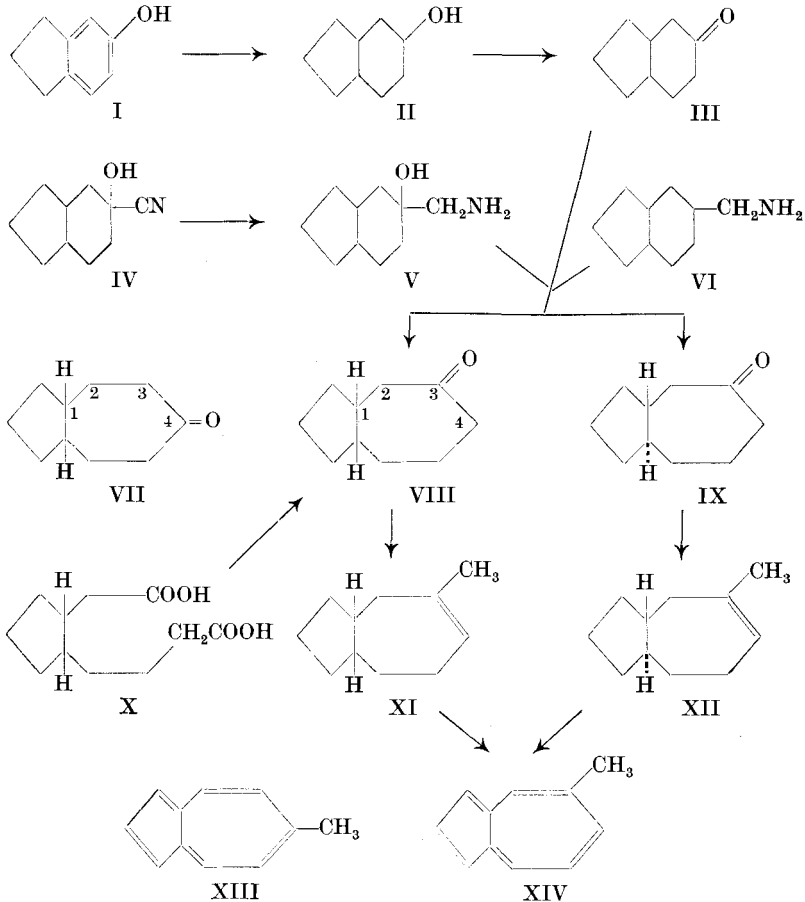
Den beiden Ketonen sind aus folgenden Gründen die Formeln VIII bzw. IX zuzuteilen: Beide Ketone liessen sich in 5-Methylazulen (XIV) überführen. Sie besitzen demnach beide die Keto-Gruppe in Stellung 3 des Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüsts und unter-

¹⁾ Über den Schmelzpunkt dieses Derivates vgl. S. 1096, Anm. 1.

²⁾ Vgl. *H. Arnold*, B. **76**, 784 (1943).

³⁾ Zur Verarbeitung gelangte ein nur durch Destillation gereinigtes Isomeren-Gemisch.

scheiden sich nur durch die sterische Anordnung an den Ringverknüpfungsstellen. Das *cis*-Keton (VIII) (Semicarbazon Smp. 203⁰) ist ferner neuerdings¹⁾ auf eindeutigem Wege aus der *cis*-Dicarbonsäure (X) hergestellt worden²⁾. Das Semicarbazon vom Smp. 151⁰ entspricht demnach dem *trans*-Keton (IX).



Wie oben erwähnt, wurden die beiden Ketone für sich durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid in die entsprechenden

¹⁾ F. Šorm, Chemický Obzor 21, 23 (1946); für die Überlassung eines Sonderdruckes dieser Arbeit, sowie für die Durchführung der Mischproben danken wir Hrn. Doz. Dr. Šorm herzlich.

²⁾ Auf die ursprüngliche Absicht, durch oxydativen Abbau der Dibenzyliden-Verbindungen die Konstitution der Ketone aufzuklären, konnten wir damit verzichten. Übrigens lieferte keines der beiden Ketone mit Benzaldehyd kristallisierte Produkte, während Hydrindanon-(5) leicht eine bei 100⁰ schmelzende Dibenzyliden-Verbindung gab (vgl. den experimentellen Teil).

3-Methyl-bicyclo-[0,3,5]-decene (vgl. XI und XII) übergeführt und diese dehydriert. Nach den Dehydrierungen mit Palladium-Kohle¹⁾ haben wir dabei 5-Methyl-azulen-Präparate erhalten, denen — wie sich zeigte²⁾ — bis 25% 6-Methyl-azulen (XIII) beigemischt war. Die Menge des vorhandenen 6-Methyl-azulens scheint übrigens etwas von der Dehydrierungstemperatur abhängig zu sein³⁾, da bei der milden Dehydrierung mit Schwefel das reinste 5-Methyl-azulen erhalten wurde⁴⁾.

In den Präparaten von *Arnold*⁵⁾ müssen nach unseren Resultaten ähnliche Gemische vorliegen.

Für die Durchführung dieser Arbeit konnten Mittel aus den Eidg. Arbeitsbeschäftigungskrediten verwendet werden.

Experimenteller Teil⁶⁾.

Herstellung von Hydrindanon-(5).

a) 5-Oxy-indan.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 5-Oxy-indan wurde durch Alkalischmelze⁷⁾ von Indan-5-sulfosäure⁸⁾ gewonnen.

Das Phenol⁹⁾ schmolz bei 53° und siedet bei 127° (14 mm).

Das p-Nitrobenzoat schmolz, aus Methanol umkristallisiert, bei 131°.

3,935 mg Subst. gaben 9,788 mg CO₂ und 1,641 mg H₂O

C₁₆H₁₃O₄N Ber. C 67,84 H 4,63%

Gef. „ 67,88 „ 4,66%

b) Hydrierung des 5-Oxy-indans¹⁰⁾.

66,5 g 5-Oxy-indan wurden mit *Raney-Nickel*¹¹⁾ aus 10 g Legierung in wenig Feinsprit während 30 Stunden bei 150–170° und 150 Atm. hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation gereinigt. Nach einem kleinen Vorlauf (Hydrindan) destillierten bei 106° (14 mm) 61 g eines Gemisches isomerer 5-Oxyhydrindane.

1) *Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, Helv. 29, 730 (1946).*

2) *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst, Helv. 30, 1100 (1947).*

3) Ähnliche Beobachtungen über die Wanderung von Substituenten bei der Dehydrierung zu Azulenen sind vor kurzem bekannt gegeben worden, *Pl. A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss, Helv. 29, 1604 (1946).*

4) Das Auftreten von 6-Methyl-azulen unter diesen milden Bedingungen deutet allerdings daraufhin, dass bereits das Ausgangsketon gewisse Mengen des entsprechenden Isomeren enthielt.

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

6) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

7) *W. Borsche und G. John, B. 57, 656 (1924); A. H. Cook und R. P. Linstead, Soc. 1934, 946.*

8) *A. Spilker, B. 26, 1538 (1893); W. Borsche und M. Pommer, B. 54, 102 (1921).*

9) Vgl. auch *V. Prelog, O. Metzler und O. Jeger, Helv. 30, 686 (1947).*

10) *W. Hückel und E. Goth, B. 67, 2104 (1934); A. H. Cook und R. P. Linstead, Soc. 1934, 946.*

11) Vgl. *H. E. Ungnade und A. D. McLaren, Am. Soc. 66, 118 (1944).*

Auf übliche Weise liess sich daraus leicht ein Phenylurethan vom Smp. 118° erhalten¹⁾.

3,751 mg Subst. gaben 10,156 mg CO₂ und 2,694 mg H₂O

C₁₆H₂₁O₂N Ber. C 74,10 H 8,16%
Gef. „ 73,89 „ 8,04%

Bei der Verwendung von weniger aktivem *Raney*-Nickel muss länger hydriert werden und man erhält dann einen bedeutend grösseren, hauptsächlich aus Hydrindan bestehenden Vorlauf.

c) Oxydation des 5-Oxy-hydrindans²⁾ 3).

Zu 61,5 g 5-Oxy-hydrindan in 60 cm³ Eisessig wurden 40 g Chromtrioxyd in 40 cm³ Wasser und 40 cm³ Eisessig unter kräftigem Rühren bei 50° zugetropft, dann eine Stunde bei der gleichen Temperatur weiter gerührt. Nach Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern wurden 57,5 g eines bei 104° (14 mm) siedenden Produktes erhalten, das nach der Titration mit Hydroxylamin-hydrochlorid (Bromthymolblau) 95% Keton enthielt.

Die Reinigung des Ketons erfolgte durch Destillation über Borsäure. So wurden 54 g Hydrindanon-(5) (Sdp. 92°; 11 mm) erhalten. Das Keton-Gemisch liefert ein Semicarbazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 187°⁴⁾ schmolz.

3,793 mg Subst. gaben 8,565 mg CO₂ und 2,944 mg H₂O

2,151 mg Subst. gaben 0,427 cm³ N₂ (21°, 716 mm)

C₁₀H₁₇ON₃ Ber. C 61,51 H 8,78 N 21,52%
Gef. „ 61,62 „ 8,70 „ 21,72%

Durch Stehenlassen mit Benzaldehyd und NaOH in Methanol wurde eine bei 100° schmelzende Dibenzyliden-Verbindung erhalten.

3,788 mg Subst. gaben 12,173 mg CO₂ und 2,432 mg H₂O

C₂₃H₂₂O Ber. C 87,86 H 7,05%
Gef. „ 87,70 „ 7,18%

Ringerweiterung mit Diazomethan⁵⁾.

Ein Gemisch von 10 g Hydrindanon-(5), 20 cm³ Methanol und 8,5 g 50-proz. wässriger Kalilauge wurde unter kräftigem Rühren bei 0° portionenweise mit 8,5 g Nitrosomethylharnstoff versetzt und 3 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Dann nahm man das Reaktionsprodukt in Äther auf und wusch gründlich mit Wasser. Der neutral gewaschene Extrakt wurde zur Aufspaltung der gebildeten Oxyde bei Zimmertemperatur während zwei Tagen mit 0,5-proz. Schwefelsäure geschüttelt und das nach der Aufarbeitung erhaltene, farblose Öl im Vakuum über Borsäure destilliert. 1. 3,76 g (93–98°, 12 mm); 2. 2,37 g (107–109°, 13 mm). Die Fraktion 1 bestand aus Ausgangsmaterial, welches nur wenig Bicyclo-[0,3,5]-decanon enthielt. Die zweite Fraktion konnte nach langwierigem Umkrystallisieren der Semicarbazone in die folgenden Ketone aufgetrennt werden.

¹⁾ Cook und Linstead (l. c.) geben für das Derivat des einen 5-Oxy-cis-hydrindans den Smp. 121° an; Hückel und Goth (l. c.) fanden einen Smp. von 125°, während das andere 5-Oxy-cis-hydrindan ein Phenylurethan vom Smp. 74° liefert.

²⁾ W. Hückel und E. Goth, B. 67, 2104 (1934).

³⁾ A. H. Cook und R. P. Linstead, Soc. 1934, 946.

⁴⁾ Das Semicarbazon des cis-Hydrindanons-(5) schmilzt bei 208°, W. Hückel und E. Goth, B. 67, 2104 (1934). Das Semicarbazon vom Smp. 187° ist möglicherweise ein Gemisch der beiden cis-trans-Isomeren.

⁵⁾ Vgl. B. Eistert, in Neuere Methoden der präp. org. Chemie (Berlin 1943), S. 398.

1. Bicyclo-[0,3,6]-undecanon; Semicarbazon: Plättchen aus Methanol; Schmelzpunkt 184⁰.

3,719 mg Subst. gaben 8,789 mg CO₂ und 3,137 mg H₂O

3,224 mg Subst. gaben 0,530 cm³ N₂ (18⁰, 731 mm)

C₁₂H₂₁ON₃ Ber. C 64,54 H 9,48 N 18,82%

Gef. „ 64,49 „ 9,44 „ 18,54%

2. cis-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3); Semicarbazon: Plättchen aus Methanol; Smp. 203^{0 1)}.

3,730 mg Subst. gaben 8,617 mg CO₂ und 3,021 mg H₂O

C₁₁H₁₉ON₃ Ber. C 63,12 H 9,15%

Gef. „ 63,04 „ 9,06%

cis-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3), erhalten durch Kochen des Semicarbazons (Smp. 203⁰) mit wässriger Oxalsäure, siedet bei 107–108⁰ (12 mm).

d₄²³ = 0,9990; n_D²³ = 1,4882; M_D Ber. 43,99 Gef. 43,92

3,832 mg Subst. gaben 11,078 mg CO₂ und 3,666 mg H₂O

C₁₀H₁₆O Ber. C 78,89 H 10,60%

Gef. „ 78,89 „ 10,71%

3. trans-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3); Semicarbazon: Krystallwarzen aus Methanol-Wasser; Smp. 151⁰.

3,642 mg Subst. gaben 8,408 mg CO₂ und 2,955 mg H₂O

1,770 mg Subst. gaben 0,312 cm³ N₂ (16⁰; 730 mm)

C₁₁H₁₉ON₃ Ber. C 63,12 H 9,15 N 20,08%

Gef. „ 63,00 „ 9,08 „ 20,01%

trans-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3) wurde aus dem Semicarbazon (Smp. 151⁰) durch Wasserdampfdestillation mit Oxalsäure gewonnen und durch Destillation gereinigt; Sdp. 108⁰ (11 mm).

d₄^{16,5} = 1,006; n_D^{16,5} = 1,4948 M_D Ber. 43,99 Gef. 44,11

3,694 mg Subst. gaben 10,674 mg CO₂ und 3,506 mg H₂O

C₁₀H₁₆O Ber. C 78,89 H 10,60%

Gef. „ 78,86 „ 10,62%

Aus einer Probe dieses Ketons wurde erneut das Semicarbazon vom Smp. 151⁰ erhalten. Auch nach Sublimation im Hochvakuum veränderte sich der Schmelzpunkt desselben nicht mehr.

Ringerweiterung nach *Demjanow-Tiffeneau*. Anlagerung von Blausäure an Hydrindanon-(5)²⁾.

Zu einem Gemisch von 11 g Keton in 40 cm³ Äther und 20 g Kaliumcyanid in 20 cm³ Wasser liess man bei – 5⁰ unter Rühren 23 cm³ konz. Salzsäure zutropfen. Nach Beendigung der zwei Stunden dauernden Säurezugabe wurde noch 4 Stunden weitergerührt

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieses Derivates ist stark von der Art der Bestimmung abhängig. Bei Bestimmungen im evakuierten Röhren haben wir (beim Einführen der Substanz in den Block bei 199⁰) einen Smp. von 203⁰ gefunden. *Arnold* [B. 76, 777 (1943)] gibt für ein auf einem etwas anderen Wege hergestelltes Präparat, das aber mit dem obigen identisch sein dürfte, einen Smp. von 183⁰ an. Wir fanden etwa denselben Schmelzpunkt, wenn die Bestimmung unter Einbringen der Substanz in den kalten Schmelzpunktblock durchgeführt wurde. Herr Dr. *Šorm* (Prag) hatte die Freundlichkeit, eine Mischprobe mit einem auf eindeutigen Wege hergestellten cis-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3)-semicarbazon und unserem Derivat durchzuführen. Dabei konnte keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet werden.

²⁾ Vgl. *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. 26, 1631 (1943)*.

(-5°); dann verschloss man das Reaktionsgefäß und liess das Gemisch zwei Tage im Eisschrank stehen. Die Ätherschicht wurde nun abgetrennt, viermal mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung muss bis zur Weiterverarbeitung in der Kälte aufbewahrt werden.

Hydrierung des Cyanhydrins.

Das Anlagerungsprodukt aus 5,5 g Hydrindanon-(5) wurde durch Evakuieren in der Kälte möglichst vollständig vom Äther befreit, Zum halbfesten, braungefärbten Rückstand wurden 60 cm³ Eisessig, welchem 4,5 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt war, gegeben. Die Hydrierung erfolgte bei Zimmertemperatur mit 200 mg vorhydriertem Platinoxid als Katalysator.

Nach der Aufnahme von 1,8 Liter Wasserstoff brach man die Hydrierung ab. Die vom Platin abdekantierte Lösung wurde nun im Vakuum in der Kälte eingedampft. Aus dem Rückstand wurden nach Aufnehmen in Äther die Basen abgetrennt und durch Destillation im Stickstoffstrom gereinigt. Fr. 1: 1,26 g, farbloses Öl (Sdp. 106–108°, 14 mm); Fr. 2: 3,7 g zähes, nach zwei Tagen erstarrendes Öl (Sdp. 143°, 14 mm); Rückstand 0,3 g.

Der neutrale Anteil (0,45 g) des Reaktionsproduktes konnte als Hydrindanon-(5) identifiziert werden.

Die fraktionierten basischen Produkte wurden in Derivate übergeführt und so analysiert. Die erste Fraktion bestand aus 5-Aminomethyl-hydrindanon¹⁾.

Ein daraus hergestelltes Pikrat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser bei 153°.

3,745 mg Subst. gaben 6,875 mg CO₂ und 1,834 mg H₂O

3,340 mg Subst. gaben 0,443 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

C₁₆H₂₂O₇N₄ Ber. C 50,26 H 5,80 N 14,65%

Gef. „ 50,10 „ 5,48 „ 14,78%

Ein Hydrochlorid, hergestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung desamins in absolutem Äther, schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Äther bei 239–241°²⁾. Zur Analyse wurde das Produkt bei 215° im Hochvakuum sublimiert.

3,698 mg Subst. gaben 8,524 mg CO₂ und 3,421 mg H₂O

3,518 mg Subst. gaben 0,226 cm³ N₂ (19°, 727 mm)

C₁₀H₂₀NCl Ber. C 63,30 H 10,63 N 7,38%

Gef. „ 62,91 „ 10,35 „ 7,18%

Die zweite Fraktion enthielt die 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindane; das Pikrat wurde mehrmals aus Methanol-Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 163–164°.

4,730 mg Subst. gaben 8,408 mg CO₂ und 2,278 mg H₂O

C₁₆H₂₂O₅N₄ Ber. C 48,24 H 5,57%

Gef. „ 48,51 „ 5,39%

Das Hydrochlorid krystallisierte aus Methanol-Äther und schmolz bei 205°.

3,661 mg Subst. gaben 7,800 mg CO₂ und 3,136 mg H₂O

C₁₀H₂₀ONCl Ber. C 58,38 H 9,80%

Gef. „ 58,14 „ 9,59%

Der Rückstand bestand aus einem schwach gelb gefärbten zähflüssigen Öl, welches bei 142–144° destillierte und dessen Analyse auf die Formel C₂₀H₃₁ON stimmt:

3,790 mg Subst. gaben 11,034 mg CO₂ und 3,528 mg H₂O

C₂₀H₃₁ON Ber. C 79,68 H 10,37%

Gef. „ 79,45 „ 10,42%

¹⁾ H. Arnold, B. 76, 784 (1943).

²⁾ H. Arnold, B. 76, 784 (1943) findet den Smp. 243°.

Durch Spaltung von 1,8 g dieses Kondensationsproduktes mit 2-n. Salzsäure erhielt man 0,96 g 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan.

Aus 100 g Hydrindanon-(5) konnten erhalten werden:

Hydrindanon-(5)	15,50 g
5-Aminomethyl-hydrindan	33,15 g
5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan	44,23 g
Basischer Rückstand	14,00 g

Desaminierung von 5-Oxy-5-aminomethyl-hydrindan.

6,4 g Oxyamin-Fraktion (V) wurden in 2,7 cm³ Eisessig und 35 cm³ Wasser gelöst. Zur gekühlten Lösung wurden nun 3,7 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser zugegeben; dabei setzte unter Erwärmung und Gasentwicklung die Reaktion ein. Nach 24-stündigem Stehen wurde aufgearbeitet, wobei 5,7 g neutrale Produkte anfielen. Destillation bei 12 mm ergab Fr. 1: 4,7 g (106—113°); Fr. 2: 0,4 g (113—117°); Rückstand: 0,8 g.

Reinigung und Trennung der Ketone.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden über Borsäure destilliert. 29,75 g derartiger Keton-Fractionen wurden in Methanol mit Semicarbazid-acetat behandelt und nach zwei Tagen abfiltriert. Die mit Äther gewaschenen und getrockneten Semicarbazone wogen 15 g, Smp. 165°. Durch systematisches Umkrystallisieren aus Methanol konnten aus dem Gemisch folgende Produkte abgetrennt werden:

1. 9,8 g Semicarbazon vom Smp. 203° (Methanol schwer löslich)
2. 2,1 g Semicarbazon vom Smp. 163° (Methanol schwer löslich)
3. 1,9 g Semicarbazon vom Smp. 151° (Methanol leicht löslich)

Das Semicarbazon vom Smp. 163°¹⁾ lässt sich durch vorsichtige Krystallisationen weiter auftrennen; es besteht zum grössten Teil aus dem bei 203° schmelzenden Derivat.

Da aus der Mutterlauge des 15 g betragenden Semicarbazon-Gemisches nur noch ölige Produkte ausfielen, wurden daraus die Ketone regeneriert. Das destillierte Keton (18,1 g) liess sich durch Kombination einer Behandlung mit Hydrogensulfit und Überführung in die Semicarbazone in 5,95 g Semicarbazon vom Smp. 203° und 12,37 g vom Smp. 151°, neben 2,55 g Gemisch (Smp. 163°) auftrennen.

Desaminierung von 5-Aminomethyl-hydrindan (VI). Die Reaktion verlief entsprechend den Angaben von *H. Arnold*²⁾. 8,3 g der Amin-Fraktion (VI) wurden in 3,4 cm³ Eisessig und 50 cm³ Wasser gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 5 g Natriumnitrit versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die anfangs stürmische Stickstoffentwicklung beendet. Die Aufarbeitung ergab neben 2 g unverändertem 5-Aminomethyl-hydrindan 6 g stark kohlenwasserstoffartig riechende Neutralprodukte, die bei der Destillation (12 mm) folgende Fraktionen lieferten: 1. 65—66°, 1,1 g; 2. 105—118°, 4,8 g. Die erste Fraktion wurde zweimal über Natrium destilliert und zeigte dann folgende Konstanten:

$$d_4^{21} = 0,8967; n_D^{21} = 1,4848; M_D \text{ Gef. } 43,43 \text{ Ber. } C_{10}H_{16} \text{ (Bicyclo-[0,3,5]-decen) } 43,51$$

$C_{10}H_{16}$	Ber. C	88,16	H	11,84%
	Gef. „	88,07	„	11,87%

Die zweite Fraktion bestand aus einem Gemisch von cis- und trans-Bicyclo-[0,3,5]-decanolen-(3), was durch die Oxydation mit Chromsäure²⁾ zu den entsprechenden Ketonen (Semicarbazone Smp. 203 bzw. 151°) bewiesen wurde.

3-Methyl-trans-bicyclo-[0,3,5]-decen.

Aus 5,1 g trans-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3) (regeneriert aus dem Semicarbazon Smp. 151°) in Äther und Methyl-magnesiumjodid (aus 10 g Methyljodid) wurde über das

¹⁾ *H. Arnold*, B. **76**, 785 (1943) betrachtete das Derivat mit diesem Schmelzpunkt als einheitlich.

²⁾ *H. Arnold*, B. **76**, 784 (1943).

entsprechende Carbinol nach Dehydratisierung mit KHSO_4 4,3 g des gesuchten, ungesättigten Kohlenwasserstoffs erhalten. Destillation über Natrium; Sdp. 84–89° (14 mm).

$$d_4^{26} = 0,8951; n_D^{26} = 1,4854; M_D \text{ Ber. } 48,13 \text{ Gef. } 48,14$$

$$3,725 \text{ mg Subst. gaben } 11,976 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,983 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$	Ber. C	87,92	H	12,08%
	Gef. „	87,74	„	11,97%

3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decen.

Auf ähnliche Weise, wie oben für die trans-Verbindung beschrieben, wurde aus dem cis-Keton (Semicarbazon Smp. 203°) der ungesättigte cis-Kohlenwasserstoff hergestellt. Konstanten der über Natrium destillierten Verbindung: Sdp. 85–88° (14 mm).

$$d_4^{26} = 0,8973; n_D^{26} = 1,4862; M_D \text{ Ber. } 48,13 \text{ Gef. } 48,09$$

$$3,892 \text{ mg Subst. gaben } 12,521 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 4,191 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$	Ber. C	87,92	H	12,08%
	Gef. „	87,79	„	12,05%

Herstellung der verschiedenen 5-Methyl-azulen-Präparate.

1. Die Dehydrierung von 2 g 3-Methyl-trans-bicyclo-[0,3,5]-decen erfolgte mit Palladium-Kohle nach der von uns früher¹⁾ angegebenen Methode bei 350–360°. Nach 10 jeweils mit zurückgewonnenem Ausgangsmaterial durchgeführten Dehydrierungen wurden 600 mg zweimal über Phosphorsäure gereinigtes Azulen und 600 mg noch verwendbare Kohlenwasserstoffe erhalten. Zur weiteren Reinigung wurden die 600 mg Azulen in 6 cm³ Feinsprit mit 910 mg reinem Trinitro-benzol umgesetzt. Die erhaltenen 1,3 g Trinitro-benzolat (dunkelrotbraune Krystallnadeln) wurden über 50 g Aluminiumoxyd zerlegt und mit Hexan eluiert. Dabei wurden 490 mg öliges Azulen erhalten.

Das Trinitro-benzolat dieses Präparates schmolz nach Umkrystallisieren aus mit Trinitro-benzol halbgesättigtem Feinsprit bei 139°. Zur Analyse wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur am Hochvakuum getrocknet.

$$3,817 \text{ mg Subst. gaben } 8,035 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,288 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$3,212 \text{ mg Subst. gaben } 0,333 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 (16^\circ, 727 \text{ mm})$$

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$	Ber. C	57,46	H	3,69	N	11,83%
	Gef. „	57,45	„	3,77	„	11,72%

Das Pikrat (aus 100 mg 5-Methyl-azulen und 170 mg Pikrinsäure) schmolz bei 111°.

$$3,774 \text{ mg Subst. gaben } 7,686 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,219 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_3$	Ber. C	54,99	H	3,53%
	Gef. „	55,58	„	3,63%

Zur visuellen Bestimmung des Spektrums im Sichtbaren wurden 18 mg analysenreines Trinitro-benzolat an Aluminiumoxyd zerlegt und das Azulen in 5 cm³ Hexan gelöst. Es wurden die folgenden Absorptionsbanden (in m μ) beobachtet: 716 ff; 679 f; 646 f; 618 ff; 590 f; 566 m; 544 s; 523 s; 504 ss; 487 ss; 452 ss.

Das hier beschriebene Präparat enthält 6-Methyl-azulen, dessen Menge auf spektrographischem Wege²⁾ zu 25% bestimmt wurde.

2. Die Dehydrierung des 3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decens mit Pd-Kohle, wie oben führte zu einem Azulen-Präparat, das nach entsprechender Reinigung ein Trinitro-benzolat vom Smp. 139° lieferte.

$$3,722 \text{ mg Subst. gaben } 7,877 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 1,300 \text{ mg H}_2\text{O}$$

$$1,870 \text{ mg Subst. gaben } 0,196 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 (16^\circ, 732 \text{ mm})$$

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3$	Ber. C	57,46	H	3,69	N	11,83%
	Gef. „	57,75	„	3,91	„	11,93%

¹⁾ Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, Helv. **29**, 730 (1946).

²⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst, Helv. **30**, 1100 (1947).

Das Pikrat dieses Präparates schmolz nach Trocknen über Calciumchlorid bei 108°.

3,749 mg Subst. gaben 7,558 mg CO₂ und 1,236 mg H₂O

2,920 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

C₁₇H₁₃O₇N₃ Ber. C 54,99 H 3,53 N 11,32%

Gef. „ 55,02 „ 3,69 „ 11,45%

Visuelle Bestimmung des Spektrums mit einer 0,01-molaren Azulen-Lösung in reinem Hexan: 716 mμ ff; 679 ff; 646 f; 618 ff; 590 f; 566 m; 544 s; 523 s; 504 s; 487 s; 487 ss; 452 ss. Die Verunreinigung besteht aus ca. 20% 6-Methyl-azulen¹⁾.

3. Die Dehydrierung des 3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decens mit Schwefel bei 220–230° führte zu einem 5-Methyl-azulen-Präparat, dessen Trinitro-benzolat bei 140° schmolz. Es liegt hier ein mit ca. 12% 6-Methyl-azulen verunreinigtes 5-Methyl-azulen vor¹⁾.

4. Die farblosen Anteile aus den Dehydrierungen 1 und 2 wurden mit Schwefel auf 220–230° erhitzt. Die auf übliche Art isolierten blauen Anteile waren teilweise fest. Nach der Zugabe von etwas Hexan konnten die bei –70° abgeschiedenen Krystalle abgenutscht werden. Der Schmelzpunkt derselben stieg nach zwei weiteren Umkrystallisationen aus den gleichen Lösungsmittel auf ca. 75°. Das feste Azulen ist nach Mischprobe und Spektrum 6-Methyl-azulen²⁾.

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

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

142. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(78. Mitteilung³⁾).

Die spektroskopische Prüfung verschiedener Präparate von 5-Methyl-azulen

von Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst.

(14. V. 47.)

Vor kurzem wurde an dieser Stelle über die quantitative Messung der Absorptionskurven im sichtbaren Bereich des Azulens und aller fünf Monomethyl-azulene berichtet⁴⁾. Im wesentlichen konnten durch diese Bestimmungen die mit der bequemeren visuellen Methode⁵⁾ erhaltenen Resultate bestätigt werden. Den quantitativen Intensitätsbestimmungen der Banden kommt natürlich in solchen Fällen erhöhte Bedeutung zu, in welchen Gemische von Azulen vorliegen, so dass sich aus dem Vergleich der Bandenintensitäten der Gehalt an den einzelnen Komponenten bestimmen lässt. Einen solchen Fall trafen wir bei der Beurteilung der Reinheit von 5-Methyl-azulen verschiedener Herkunft an.

¹⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst, Helv. **30**, 1100 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner und A. Studer, Helv. **29**, 1432 (1946).

³⁾ 77. Mitt. Helv. **30**, 1091 (1947).

⁴⁾ Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1947).

⁵⁾ Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).