

**148. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.**64. Mitteilung<sup>1)</sup>.**Die Überführung von Derivaten des Cyclodecans in Naphtalin und Azulen. Ein einfaches Herstellungsverfahren für Azulen**

von V. Prelog und K. Schenker.

(I. VII. 53.)

Bei einem Versuch, aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) durch Wasserabspaltung mit Aluminiumoxyd in der Gasphase das Cyclodecen-(1)-on-(3) herzustellen<sup>2)</sup>, erhielten wir bei Temperaturen um 400° ein tiefblau gefärbtes Öl, in dem eine kleine Menge Azulen (0,2%) nachgewiesen werden konnte. Offenbar fand beim Erhitzen des Cyclodecanol-(1)-ons-(2) mit Aluminiumoxyd eine transannuläre Cyclisierung zu einem Bicyclo-[0,3,5]-decan-Derivat statt, das dann zum Azulen dehydriert wurde.

Wir sind dieser Beobachtung nachgegangen und haben zuerst versucht, die günstigen Bedingungen zur Entstehung von Azulen zu finden. Da das Aluminiumoxyd selbst kaum als Dehydrierungskatalysator wirksam ist, stellten wir durch Mischen von Aluminiumoxyd mit Palladium-Kohle einen Katalysator her, der sowohl die Wasserabspaltung als auch die Dehydrierung beschleunigen sollte. Über diesen Mischkatalysator wurden bei 375° unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen verschiedene Cyclodecan-Derivate durchgeleitet, wobei die in der Tab. 1 angegebenen kolorimetrisch bestimmten Ausbeuten an Azulen erhalten werden konnten. Neben Azulen wurde als weiteres Produkt Naphtalin nachgewiesen und in einigen Fällen auch nach der Entfernung des Azulens durch Ausschütteln mit Phosphorsäure quantitativ nach der Methode von S. Hilpert<sup>3)</sup> bestimmt.

**Tabelle 1.**

Verbindung	Azulen %	Naphtalin %
Cyclodecanol . . . . .	1,8	Spuren
Cyclodecanon . . . . .	7,1	18%
Cyclodecanol-(1)-on-(2) . .	1,8	
Cyclodecandiol-(1,2) . . .	0,9	
Cyclodecandion-(1,2) . . .	0,3	

<sup>1)</sup> 63. Mitt., Helv. **36**, 896 (1953).<sup>2)</sup> M. Stoll, Helv. **30**, 1837 (1947).<sup>3)</sup> Z. Angew. Ch. **29**, 58 (1917).

Ein analoger Versuch, bei dem Cyclodecanol-(1)-on-(2) nur über Palladium-Kohle geleitet wurde, ergab nur Spuren von Azulen.

Besonders bemerkenswert schien uns die hohe Ausbeute an Azulen aus Cyclodecanon zu sein, die sogar vom präparativen Standpunkt aus interessant schien.

Die Vorversuche zeigten, dass für die Wasserabspaltung aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) Temperaturen über 400° günstig sind, bei denen das Azulen schon unbeständig ist und in Naphtalin übergeht<sup>1)</sup>. Die Dehydrierung lässt sich dagegen bei viel niedrigeren Temperaturen durchführen. Es lag also der Gedanke nahe, zur Erhöhung der Ausbeute an Azulen beide Reaktionen getrennt und bei verschiedenen Temperaturen auszuführen. Cyclodecanol, Cyclodecanon und Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden deshalb bei 425–450° über Aluminiumoxyd geleitet und die Reaktionsprodukte, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestanden, bei etwa 340° mit Palladium-Kohle dehydriert. Die Dehydrierung wurde in einer in unserem Laboratorium von *Hs. H. Günthard* und *E. Kováts* entwickelten Apparatur mit einem von diesen Autoren hergestellten speziellen Palladium-Kohle-Katalysator ausgeführt. Der Katalysator wurde mit Perhydro-azulen geprüft und gab bei den verwendeten Reaktionsbedingungen Ausbeuten von etwa 32–22% d. Th. an Azulen. In derselben Apparatur wurde weiterhin ein aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure hergestelltes rohes Cyclodecan dehydriert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ausgangsmaterial	Azulen %	Naphtalin %
Rohes Cyclodecan aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) <sup>2)</sup> . .	19,6	4,5
Cyclodecen-Gemisch aus Cyclodecanol <sup>3)</sup> . . . . .	20,8	5,5
Wasserabspaltungsprodukt aus Cyclodecanon <sup>4)</sup> . .	12,5	14,8
Wasserabspaltungsprodukt aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) <sup>4)</sup> . . . . .	9,1	22,0

Besonders die Ausbeuten aus den ersten zwei Produkten haben eine präparative Bedeutung und die Dehydrierung von Cyclodecan stellt eines der einfachsten und ergiebigsten Verfahren zur Herstellung von Azulen dar. Dieses kann aus den Reaktionsgemischen, in welchen es zusammen mit Naphtalin vorkommt, leicht durch Ausschütteln mit Phosphorsäure isoliert werden.

<sup>1)</sup> *E. Heilbronner & K. Wieland, Helv. 30, 951 (1947).*

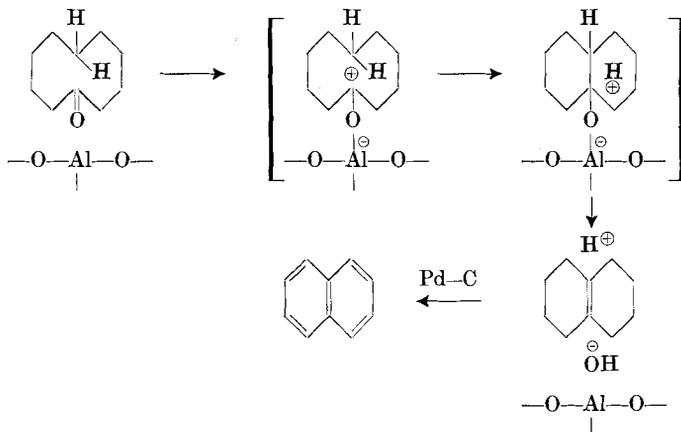
<sup>2)</sup> Das nach der Vorschrift in *Helv. 35, 1610 (1952)* mit 90% Ausbeute hergestellte rohe Cyclodecan enthält noch kleine Mengen Cyclodecen, Cyclodecanon und andere Verunreinigungen, kann jedoch direkt verwendet werden.

<sup>3)</sup> Vgl. *Helv. 35, 1613 (1952)*, Ausbeute 88%.

<sup>4)</sup> Vgl. den experimentellen Teil.

Da sowohl bei der Wasserabspaltung als auch bei der Dehydrierung der Ergebnisse stark von den Reaktionsbedingungen abhängig sind, werden sich die bisher erreichten Ausbeuten wahrscheinlich noch verbessern lassen. Vorläufig lässt sich aus Sebacin-säure-dimethylester über das Cyclodecanol-(1)-on-(2) (Ausbeute 53% d. Th.) und Cyclodecan (Rohausbeute etwa 90% d. Th.) etwa 10% d. Th. an Azulen gewinnen<sup>1)</sup>.

Was den Reaktionsmechanismus der Azulen- und Naphtalin-Bildung betrifft, bleibt noch vieles abzuklären, und wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die damit zusammenhängenden Probleme zu untersuchen. Besonders wichtig scheint uns die Beantwortung der Frage, ob der transannulare Ringschluss schon bei der Wasserabspaltung oder erst bei der Dehydrierung stattfindet. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, die einer späteren Mitteilung vorbehalten sein sollen, können wir schon jetzt sagen, dass z. B. bei Cyclodecanon eine transannulare Cyclisierung schon bei der Wasserabspaltung stattfindet. Das beim Überleiten von Cyclodecanon-Dämpfen über Aluminiumoxyd entstehende Reaktionsgemisch, welches hauptsächlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, liefert beim Ozonisieren Cyclodecandion-(1,6), was auf die Anwesenheit von  $\Delta^9,10$ -Octalin hinweist. Wir stellen uns in diesem Falle die Entstehung von Naphtalin aus Cyclodecanon z. B. nach folgendem Schema vor:



Andererseits wurde durch die Dehydrierung des reinen, aus Cyclodecan hergestellten cis-Cyclodecens etwa 16% an Azulen und 3,3% an Naphtalin gewonnen. Es handelt sich in diesem Falle also um eine richtige Cyclodehydrierung.

Die Leichtigkeit, mit der sich aus Cyclodecan-Derivaten Azulen und Naphtalin bilden, ist bemerkenswert, und sie ist wahrscheinlich die Ursache dafür, dass das Cyclodecapentaen bisher nicht hergestellt werden konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. die bisherigen Verfahren zur Herstellung von Azulen: *Pl. A. Plattner & A. S. Pfau*, *Helv.* **20**, 224 (1937); *W. Reppe, O. Schlichting & H. Meister*, *A.* **560**, 93 (1948); *A. G. Anderson & J. A. Nelson*, *Am. Soc.* **73**, 232 (1951); *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **34**, 959 (1951); *E. A. Braude & W. F. Forbes*, *Nature* **168**, 874 (1951), sowie die neueste bequeme Synthese von *W. v. E. Doering, J. R. Mayer & C. H. De Puy*, *Am. Soc.* **75**, 2386 (1953).

<sup>2)</sup> Vgl. *O. Hecht & H. Kröpfer* in *K. Ziegler*, *Präparative organische Chemie, Teil I. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946*, Wiesbaden 1948, S. 83. Dort wird auch erwähnt, dass *W. Walter*, Dissertation Karlsruhe 1939, bei der Dehydrierung von Cyclodecadien ein blaues, wahrscheinlich azulenhaltiges Destillat erhielt.

Wir danken den Herren Prof. *Hs. H. Günthard* und *E. Kováts*, dass sie uns ihre Dehydrierungsapparatur, ihren Katalysator sowie ihre grosse Erfahrung für unsere Dehydrierungsversuche zur Verfügung stellten.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

a) Wasserabspaltung und Dehydrierung in einer Operation. Die einzelnen Verbindungen, je 1—2 g, wurden in einem Destillationskölbchen (Inhalt ca. 25 cm<sup>3</sup>) bei einem Druck von 30—50 mm Hg auf etwa 10° unterhalb ihres Siedepunktes erhitzt und mit reinem Stickstoff durch ein Rohr von 10 cm Länge und 1,8 cm Weite gespült, welches mit einer Mischung von 15 cm<sup>3</sup> mittelkörniger Palladium-Kohle (10% Pd)<sup>2)</sup> und 8 cm<sup>3</sup> feingekörntem Aluminiumoxyd („*Alcoa*“, activated alumina, grade F—1, mesh 8—14) gefüllt war. Das Rohr, das elektrisch auf 375° ± 5° geheizt wurde, war über einen absteigenden Kugelkühler mit einer eingekühlten Spiralvorlage verbunden, der eine zweite, auf —50° gekühlte und an die Wasserstrahlpumpe angeschlossene Vorlage folgte. Die Badtemperatur und der Stickstoffstrom wurden so gewählt, dass die Reaktionsdauer für die angegebene Menge etwa 1—2 Std. betrug. Das Destillat nahm man in Pentan auf, trocknete es mit wasserfreiem Natriumsulfat und bestimmte darin den Gehalt an Azulen und Naphthalin. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

b) Wasserabspaltung und Dehydrierung getrennt. Die Wasserabspaltung wurde in der gleichen Apparatur ausgeführt. Die Temperatur des nur mit Aluminiumoxyd beschickten Reaktionsrohres wurde jedoch auf 425° bzw. 450° ± 5° erhöht. Das Ausgangsmaterial destillierte man in diesem Falle im Stickstoffstrom bei 11 mm mit einer Geschwindigkeit von etwa 5 g/Std. durch den Katalysator. Die Wasserabspaltungsprodukte nahm man in Pentan auf, trennte das Wasser im Scheidetrichter ab und trocknete über wasserfreiem Natriumsulfat. Die anschliessende Destillation im *Hickman*-Kolben ergab die folgenden Resultate:

8,1 g Cyclodecanon lieferten bei 425° ± 5° Katalysator-Temperatur 4,1 g Kohlenwasserstoff-Gemisch, Sdp.<sub>20 mm</sub> 80—92°,  $d_4^{20} = 0,9117$ . 2,0 g des Ausgangsmaterials konnten zurückerhalten werden.

15,0 g Cyclodecanol-(1)-on-(2) gaben bei 450° ± 5° 8,37 g azulenhaltiges Kohlenwasserstoff-Gemisch, Sdp.<sub>55 mm</sub> 85—118°,  $d_4^{20} = 0,9087$ .

Die Dehydrierungsversuche wurden in einem speziellen Dehydrierungssofen durchgeführt<sup>3)</sup>. Je 0,525 cm<sup>3</sup> des zu dehydrierenden Materials wurden mittels einer mit Synchronmotor angetriebenen Injektionspritze kontinuierlich durch eine Stahl-Kapillare in das Reaktionsrohr gepresst und von einem auf ca. 350° vorgeheizten Strom reinen Stickstoffs (4500 cm<sup>3</sup>/min.) durch den Dehydrierungskatalysator transportiert. Dieser bestand aus einer 3 cm hohen und 7 cm weiten Schicht von mittelkörniger Palladium-Kohle (10% Pd), die elektrisch auf 339° ± 1° geheizt wurde. Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Thermostaten. Die Dehydrierungsprodukte wurden in einem wassergekühlten Kugelkühler und anschliessend in einer auf —80° abgekühlten Spiralvorlage mit Watte-Verschluss kondensiert. Die angewandten Reaktionsbedingungen wurden in Vorversuchen mit Perhydro-azulen als günstig ermittelt<sup>3)</sup>. Die Kontrollversuche mit dieser Verbindung vor und nach den Hauptversuchen ergaben 32,0 und 22,7% an Azulen.

c) Bestimmung und Isolierung von Azulen und Naphthalin. Die kristallinen, blau gefärbten Dehydrierungsprodukte wurden mit Pentan auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt. 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung verdünnte man mit Toluol auf 10 cm<sup>3</sup> und bestimmte den Gehalt an Azulen auf übliche Weise im *Beckman*-Spektrophotometer. Zur Isolierung wurde das

<sup>1)</sup> Alle Smp. sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Über die Herstellung und Eigenschaften des Katalysators sowie über die Konstruktion des Dehydrierungssofens wird von *Hs. H. Günthard & E. Kováts* in einer späteren Mitteilung berichtet.

<sup>3)</sup> Wir danken den Herren *E. Kováts* und *St. Polyák* für ihre Hilfe bei den Dehydrierungsversuchen.

Azulen aus der Pentan-Lösung mit 50 cm<sup>3</sup> eines Gemisches von 200 g 84-proz. Phosphorsäure und 60 g konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Nach zweimaligem Waschen mit Pentan wurde die untere Schicht auf Eis gegossen, das ausgeschiedene Azulen wiederum in Pentan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach dem Eindampfen zurückgebliebene kristalline Produkt wurde an der hundertfachen Menge Aluminiumoxyd (Aktivität I–II) chromatographiert und anschliessend zweimal sublimiert: blauviolette Blättchen, Smp. 98–99°. Das 1,3,5-Trinitrobenzolat des so erhaltenen Azulens bildete feine dunkelviolette Nadeln, schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Feinsprit bei 165–166° und zeigte mit einem authentischen Vergleichspräparat keine Smp.-Depression.

Die quantitative Bestimmung des Naphtalins erfolgte nach der Methode von *S. Hilpert*<sup>1)</sup>. Sie wurde durch Kontrollversuche mit reinem Naphtalin gesichert. — Die nach der Entfernung des Azulens zurückbleibende Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand nahm man in 30 cm<sup>3</sup> Äther auf und schüttelte ihn 2–3 Min. mit 50 cm<sup>3</sup> einer 0,053-n. Pikrinsäure-Lösung. Der Äther wurde darauf am Vakuum vollständig entfernt, das ausgeschiedene Naphtalin-pikrat nach viertelstündigem Stehen in Eiswasser abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat titrierte man mit 0,1-n. Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator. In einzelnen Fällen wurde der Gesamtgehalt des Dehydrierungsproduktes an Azulen und Naphtalin durch Titration der überschüssigen Pikrinsäure bestimmt. Der Naphtalin-Gehalt liess sich dann durch Abziehen des kolorimetrisch bestimmten Azulens-Gehaltes ermitteln. Die Isolierung des Naphtalins erfolgte über das Pikrat. Dieses schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Feinsprit bei 151° und zeigte mit einem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung. 300 mg des Naphtalin-pikrates wurden, in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, an 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität I–II) chromatographiert. Die Elution mit Äther ergab 105 mg Naphtalin, welches nach zweimaliger Sublimation einen Smp. von 80° aufwies.

### Zusammenfassung.

Durch Wasserabspaltung an Aluminiumoxyd und gleichzeitige Dehydrierung mit Palladium-Kohle liefern Cyclodecanol, Cyclodecanon, Cyclodecanol-(1)-on-(2), Cyclodecandiol-(1,2) und Cyclodecandion-(1,2) Azulen und Naphtalin.

Führt man die Wasserabspaltung und die Dehydrierung getrennt unter günstigen Reaktionsbedingungen durch, so lässt sich die Ausbeute an Azulen stark erhöhen.

Das aus Cyclodecanol-(1)-on-(2) leicht zugängliche Cyclodecan gibt bei der Dehydrierung mit Palladium-Kohle 20% Azulen.

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

<sup>1)</sup> Z. Angew. Ch. **29**, 58 (1917).