

Aus dem erhaltenen Präparat liess sich die α, α -Dimethyl- β -carboxy-adipinsäure nach dem Kristallisieren aus ca. 20-proz. HCl in mässiger Ausbeute erhalten¹⁾; Smp. 144–145°. Die Mischung dieses Präparates mit dem aus II erhaltenen Produkt zeigte keine Smp.-Depression.

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

Zusammenfassung.

Zwei aliphatische Abbauprodukte des tricyclischen Sesquiterpens, Cedren, die α, α -Dimethyl- β -carboxy-adipinsäure (III) sowie die 2,2-Dimethyl-3-carboxy-6-keto-heptansäure (II) wurden synthetisiert; die racemische Verbindung II wurde in ihre optischen Antipoden gespalten.

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

35. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

108. Mitteilung²⁾.

Zur Konstitution einiger Azulen-carbonsäuren

von **Pl. A. Plattner³⁾, A. Fürst³⁾, A. Müller und W. Keller.**

(14. XII. 53.)

Vor einiger Zeit haben wir mit der Herstellung und systematischen Untersuchungen der Azulen-carbonsäuren begonnen⁴⁾. Dabei liess es sich zeigen, dass die Dehydrierung der Anlagerungsprodukte von Diazo-essigester an das Indan, bzw. 2-Methyl-indan zu Gemischen von Azulen-carbonsäureestern führt, und es gelang uns, aus diesen Gemischen zwei Paare von isomeren Carbonsäuren in reinem Zustande zu isolieren. Auf Grund der eingehenderen Prüfung ihrer physikalischen Eigenschaften liess sich die Zuteilung der Konstitution an diese Verbindungen als Azulen-5- (I) und -6-carbonsäure (V), bzw. 2-Methylazulen-5- (Ia) und -6-carbonsäure (Va) vornehmen.

Bereits früher haben wir erwähnt, dass sich die Zuordnung der Konstitution an die Isomerenpaare auch durch Überführung in die entsprechenden Isopropyl-azulene bestätigen liess⁴⁾, worüber wir in der Folge eingehender berichten.

Azulen-5-carbonsäure \rightarrow 5-Isopropyl-azulen. Aus dem Äthylester der Azulen-5-carbonsäure (I) liess sich über das 5¹-Oxy-5-

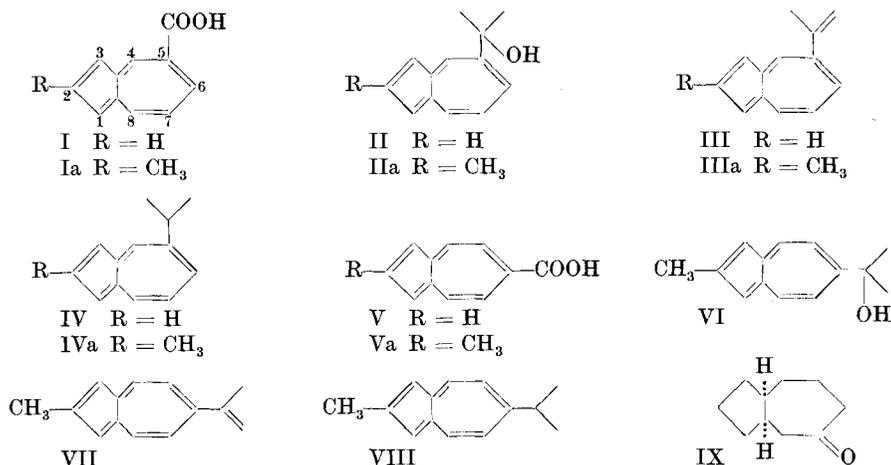
¹⁾ Die schlechte Ausbeute an III findet möglicherweise ihre Erklärung durch die Annahme, dass der α -Brom-isobuttersäureester bei der Umsetzung HBr verlor und eine *Michael*-Reaktion mit IV einging.

²⁾ 107. Mitt., Helv. **37**, 266 (1954).

³⁾ Gegenwärtige Adresse: *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Aktiengesellschaft, Basel.

⁴⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst, A. Müller & A. R. Somerville*, Helv. **34**, 971 (1951).

isopropyl- (II), bzw. über das 5-Isopropenyl-Derivat (III) das 5-Isopropyl-azulen (IV) herstellen. Bei diesen Überführungen konnten wir uns teilweise auf Erfahrungen stützen, die wir bei der Herstellung des 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulens aus der 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure gewonnen hatten¹⁾2).



Das Spektrum des auf dem oben skizzierten Wege erhaltenen 5-Isopropyl-azulens (IV) im sichtbaren Wellenbereich ist mit demjenigen des 5-Methyl-azulens³⁾ praktisch identisch (Fig. 1, Tab. 1).

Tabelle 1.
Vergleich der sichtbaren Spektren.

5-Methyl-azulen ³⁾ 4)	5-Isopropyl-azulen ⁴⁾ (IV)		5-Isopropenyl-azulen (III)
(m μ)	(m μ)		(m μ)
717 (f) ⁵⁾	715 (f) ⁶⁾	717 (f) ⁷⁾ 8)	715 (f)
679 (m)	677 (m)	676 (m)	677 (m)
650 (f)	648 (f)	648 (f)	648 (ff)
616 (s)	616 (s)	616 (s)	614 (m)
591 (m)	590 (m)	593 (f)	588 (f)
566 (s)	566 (s)	568 (s)	563 (m)
545 (ss)	544 (ss)	546 (ss)	543 (s)
			522 (ss)

¹⁾ *Pl. A. Plattner & H. Roniger*, *Helv.* **25**, 1077 (1942).

²⁾ *Pl. A. Plattner & H. Roniger*, *Helv.* **26**, 905 (1943).

³⁾ Das Präparat wurde nach *F. Šorm*, *Coll.* **12**, 251 (1947), hergestellt.

⁴⁾ Vgl. Fig. 1.

⁵⁾ Bewertung der Intensitäten nach *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

⁶⁾ Präparat hergestellt aus Azulen-5-carbonsäure.

⁷⁾ Präparat hergestellt aus *cis*-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3).

⁸⁾ Die von *A. Studer*, Dissertation ETH., Zürich 1948, angegebenen Werte sind mit einem systematischen Ablesefehler behaftet.

Im IR.-Spektrum des 5-Isopropyl-azulens zeigen sich die gleichen charakteristischen Frequenzen wie beim 5-Methyl-azulen¹⁾ (Fig. 2 und 3), und auch die UV.-Spektren von IV und von 5-Methyl-azulen²⁾³⁾ zeigen einen nahezu identischen Verlauf (Fig. 4). Darüber hinaus liess sich das aus dem Azulen-5-carbonsäure-äthylester gewonnene Isopropyl-azulen durch Vergleich (UV.-, sichtbare und IR.-Spektren) mit einem auf andere Weise hergestellten Präparat identifizieren. In beiden Fällen schmolzen die Trinitrobenzolate bei 120°.

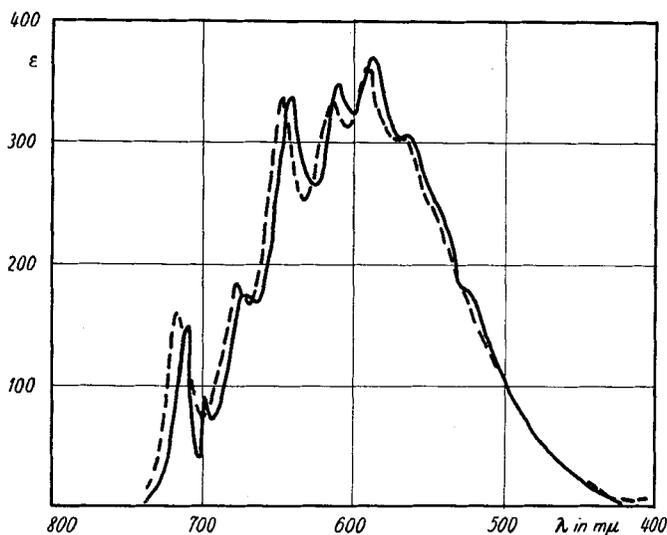


Fig. 1.

Spektren im Sichtbaren.

— 5-Isopropyl-azulen. - - - - 5-Methyl-azulen.

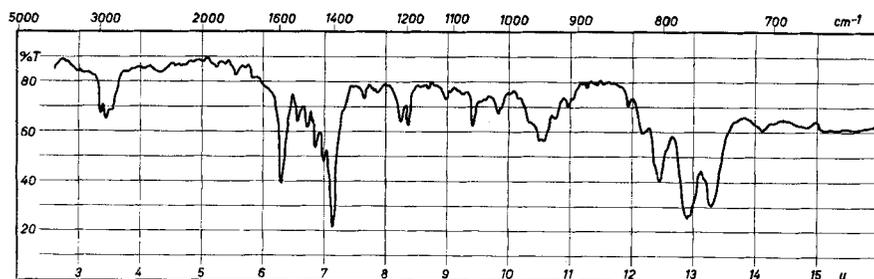


Fig. 2.

IR.-Spektrum des 5-Methyl-azulens.

¹⁾ Vgl. *Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **32**, 284 (1949).

²⁾ *F. Šorm*, *Coll.* **12**, 251 (1947).

³⁾ *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner*, *Helv.* **30**, 910 (1947).

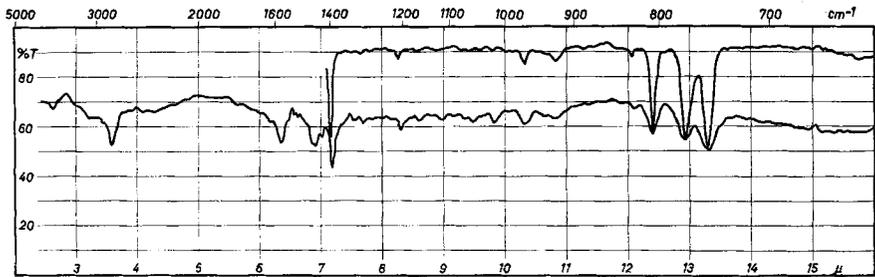


Fig. 3.

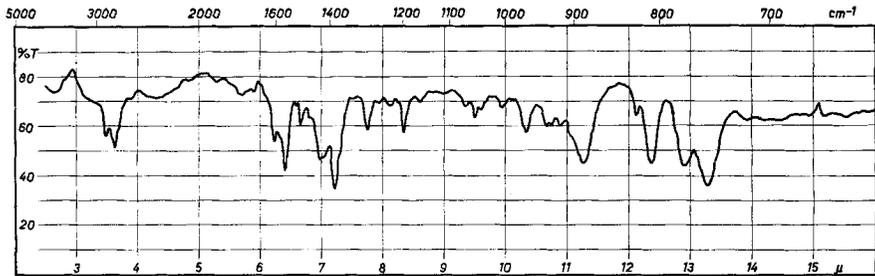
IR.-Spektren von 5-Isopropyl-azulen (obere Kurve: in CS_2).

Fig. 3a.

IR.-Spektrum von 5-Isopropenyl-azulen.

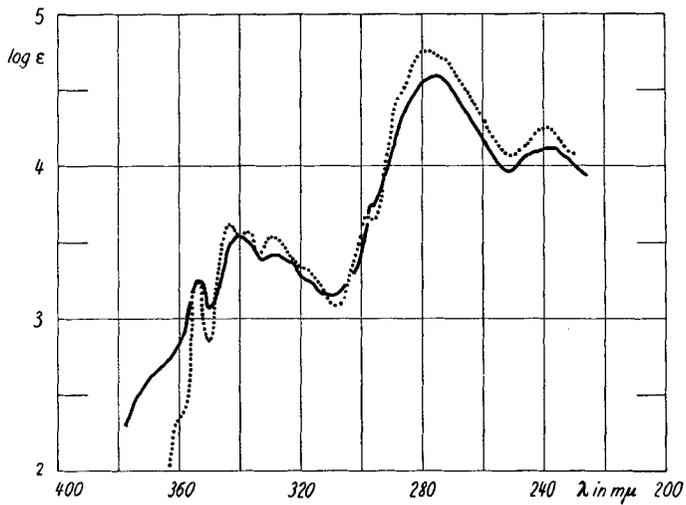


Fig. 4.

UV.-Spektren.

..... 5-Methyl-azulen.

——— 5-Isopropyl-azulen.

Das Vergleichspräparat haben wir aus dem cis-Bicyclo-[0,3,5]-decanon-(3) (IX)¹⁾ durch Umsetzung mit Isopropyljodid nach *Grignard*, Abspaltung von Wasser aus dem Carbinol und Dehydrierung über Pd-Kohle hergestellt. Während das auf analoge Weise hergestellte 5-Methyl-azulen uneinheitlich war¹⁾, zeigte das 5-Isopropyl-azulen auch bei sorgfältiger Fraktionierung keine Anzeichen für das Vorhandensein isomerer Verbindungen (vgl. den experimentellen Teil).

Im Gegensatz zu unseren Befunden haben *Treibs & Barchet*²⁾ für das Trinitrobenzolat des 5-Isopropyl-azulens³⁾ einen Smp. von 134° angegeben. Da das Spektrum des Präparates von *Treibs & Barchet* im sichtbaren Wellenbereich unbekannt ist und dessen Herkunft die Haftstelle der Isopropyl-Gruppe nicht zu sichern vermag, muss die Frage nach seiner Identität offen bleiben⁴⁾.

Während diese Resultate einerseits die Konstitution der Azulen-5-carbonsäure bestätigen, stehen sie andererseits in Widerspruch zu den Angaben von *Treibs, Ulrici & Hein*⁵⁾. Diese Autoren haben die Anlagerungsprodukte von Diazoessigester an das Indan mit Selen dehydriert und die Reaktionsprodukte chromatographiert. Das erhaltene Präparat, welches *Treibs* und Mitarbeiter wegen seiner violetten Farbe als Azulen-6-carbonsäure-äthylester bezeichneten, ist in Wirklichkeit der Äthylester der Azulen-5-carbonsäure. Die Tatsache, dass es *Treibs* und Mitarbeitern gelang, nach der Umsetzung der Anlagerungsprodukte von Diazoessigester an das Indan mit Methyl-magnesiumjodid und Dehydrierung ein Präparat herauszuarbeiten, in welchem auf Grund des Spektrums im Sichtbaren ziemlich reines 6-Isopropyl-azulen vorliegen dürfte, beweist höchstens, dass im Gemisch in Übereinstimmung mit unseren Befunden auch der Ester der Azulen-6-carbonsäure vorhanden war.

2-Methyl-azulen-5-carbonsäure \rightarrow 2-Methyl-5-isopropyl-azulen. Der Methylester der 2-Methyl-azulen-5-carbonsäure (Ia) lieferte über IIa und IIIa das 2-Methyl-5-isopropyl-azulen (IVa) (Trinitrobenzolat: Smp. 111°). Das Spektrum des Präparates im sichtbaren Wellenbereich (*Loewe-Schumm*) ist in bester Übereinstimmung mit seiner Konstitution. In der Tabelle 2 sind die von *Arnold & Spielmann*⁶⁾ für das isomere 2-Isopropyl-5-methyl-azulen angegebenen Banden zum Vergleich herangezogen. Die geringfügigen Verschiebungen einzelner Banden lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass das letzterwähnte Präparat nach dem Diazoessigester-Verfahren aus 2-Isopropyl-5-methyl-indan hergestellt wurde und dementsprechend noch etwas 6-Methyl-Derivat enthalten kann.

1) *Pl. A. Plattner, A. Fürst & A. Studer, Helv. 30*, 1091 (1947).

2) *W. Treibs & H. M. Barchet, A. 566*, 89 (1950).

3) Die von den Autoren verwendete Bezeichnung 7-Isopropyl-azulen ist unkorrekt; sie sollte offenbar den Zusammenhang mit dem Guaj-azulen andeuten.

4) Im Gegensatz zur Auffassung von *Treibs & Barchet* (l. c.) erachten wir das UV.-Spektrum des Präparates als nicht genügend charakteristisch, um die Frage nach seiner Konstitution beantworten zu können.

5) *A. 573*, 93 (1951).

6) *H. Arnold & W. Spielmann, B. 83*, 28 (1950).

Tabelle 2.
Vergleich der sichtbaren Spektren.

2-Isopropyl-5-methyl-azulen ⁶⁾	2-Methyl-5-isopropyl-azulen (IVa)	2-Methyl-5-isopropenyl-azulen (IIIa)
(m μ)	(m μ)	(m μ)
689 (f)	689 (f)	689 (f)
657 (m)	662 (m)	662 (m)
627 (f)	624 (f)	624 (f)
599 (s)	600 (s)	599 (s)
572 (f)	578 (f)	578 (f)
	553 (ss)	554 (ss)
	536 (ss)	533 (ss)

In der bereits erwähnten Arbeit von *Treibs & Barchet* ist ein Präparat beschrieben, das die Autoren als 2-Methyl-5-isopropyl-azulen betrachten¹⁾. Dieses wurde aus einem Abbauprodukt des Aromadendrens, dem iso-apo-Aromadendren, durch Dehydrierung mit Selen bei 300–320° erhalten. Das Trinitrobenzolat dieses Azulens schmolz bei 127°, also wiederum merklich verschieden vom gleichen Derivat unseres 2-Methyl-5-isopropyl-azulens. Die Annahme von *Treibs & Barchet* dürfte richtig sein, dass unter den angewendeten Dehydrierungsbedingungen ein Gemisch von Methyl-isopropyl-azulenen entstanden ist, während andererseits die von den Autoren durchgeführte Reinigung zur Auftrennung eines solchen Gemisches wohl kaum ausreichend war.

2-Methyl-azulen-6-carbonsäure \rightarrow 2-Methyl-6-isopropylazulen. Schliesslich haben wir noch den Methylester der 2-Methyl-azulen-6-carbonsäure (Va) in die entsprechende Isopropenyl-Verbindung VIII übergeführt und deren Spektrum im Sichtbaren mit demjenigen des von *Sorm* hergestellten 2,6-Dimethyl-azulens²⁾³⁾ verglichen (Fig. 5). Erwartungsgemäss zeigte sich dabei ein nahezu identischer Kurvenverlauf; der einzige Unterschied besteht darin, dass einzelne Banden des 2,6-Dimethyl-Derivates etwas besser aufgelöst sind. Die UV.-Spektren (Fig. 6) beider Verbindungen sind ebenfalls weitgehend identisch.

Die präparative Durchführung der Arbeit gibt nur zu wenigen Bemerkungen Anlass: Die Oxy-isopropyl-Verbindungen (II, IIa und VI) sind recht empfindlich gegenüber Säuren sowie Einwirkung von Luft. Die tertiären Alkohole wurden durch einmaliges Chromatographieren vorgereinigt und nach der Bestimmung der Absorptionsbanden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop direkt weiter verarbeitet. Die Abspaltung von Wasser zu den entsprechenden Isopropenyl-Derivaten liess sich in den Fällen II \rightarrow III und IIa \rightarrow IIIa durch Kochen einer benzolischen Lösung über Aluminiumoxyd durchführen. Diese Methode versagte jedoch bei der Verbindung VI, die bei dieser Behandlung vollständig verharzte. Die Dehydratisierung von VI zu 2-Methyl-6-isopropenyl-azulen (VII) gelang hingegen durch Destillation über Aluminiumoxyd im Vakuum.

¹⁾ *W. Treibs & H. M. Barchet*, A. **566**, 89 (1950); die Bezeichnung dieses Präparates als 2,7-Derivat ist ebenfalls unkorrekt.

²⁾ *F. Sorm & O. Knessl*, Coll. **14**, 201 (1949).

³⁾ Vgl. Coll. **14**, 345 (1949).

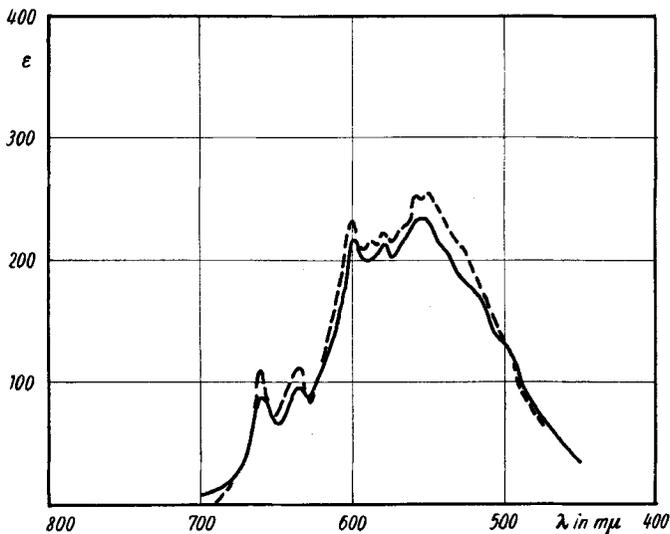


Fig. 5.

Spektren im Sichtbaren.

— 2-Methyl-6-isopropyl-azulen.

- - - 2,6-Dimethyl-azulen (nach F. Šorm & O. Knessl, l. c.).

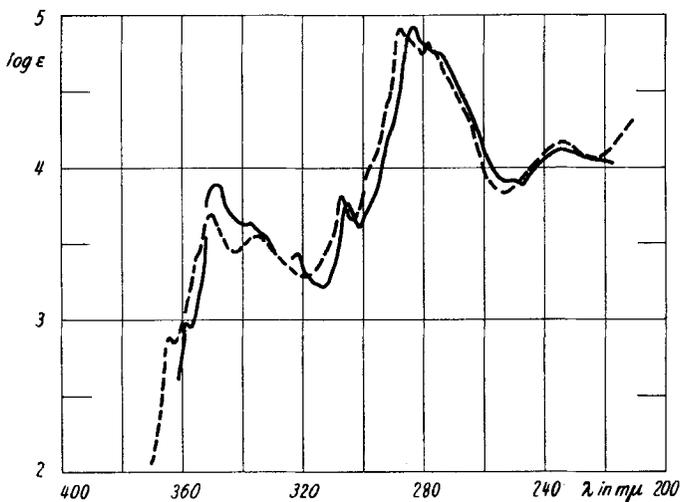


Fig. 6.

UV.-Spektren.

— 2-Methyl-6-isopropyl-azulen.

- - - 2,6-Dimethyl-azulen (nach F. Šorm & O. Knessl, l. c.).

Wir danken Herrn Prof. Hs. H. Günthard für die Aufnahme und Diskussion der IR.-Spektren.

Experimenteller Teil¹⁾.

Überführung von Azulen-5-carbonsäure (I) in 5-Isopropyl-azulen (IV).

5¹-Oxy-5-isopropyl-azulen (II). Zu einer aus 337,5 mg Magnesium und 1,9 g Methyljodid in 10 cm³ Äther bereiteten *Grignard*-Lösung wurden unter Kühlung (Eis-Kochsalz) 270 mg Azulen-5-carbonsäure-äthylester in 10 cm³ Äther langsam zutropft. Nach beendigter Zugabe liess man das Reaktionsgemisch 3½ Std. bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ätherische Schicht mit verd. Soda-Lösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel in der Kälte²⁾ am Vakuum abgesaugt.

Das Rohprodukt wurde in Petroläther gelöst und an 12 g Aluminiumoxyd (Akt. III, neutral) chromatographiert. Petroläther-Benzol-Gemische eluierten 40 mg Ausgangsmaterial. Die Hauptmenge des tertiären Alkohols wurde mit Äther eluiert. Die Ausbeute betrug 203 mg 5¹-Oxy-5-isopropyl-azulen (II). Die Lösungen des tert. Azulen-alkohols sind violett. Die Banden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (Petroläther): 690 f; 659 s; 628 ff; 598 m; 574 f; 549 s; 529 ss (m μ). Bei der Umsetzung mit Trinitrobenzol in Feinsprit lieferte das Präparat keine schwerlösliche Additionsverbindung.

5-Isopropenyl-azulen (III). 150 mg 5¹-Oxy-5-isopropyl-azulen wurden in 3 Ansätzen in je 25 cm³ abs. Benzol mit je 5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I, neutral) 1½ Std. am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösungen wurden auf eine Säule von 5 g Al₂O₃ gegossen und chromatographiert. Benzol eluierte eine rasch wandernde Zone (Gewicht nach Eindampfen: 50 mg). Daneben konnte 20 mg Ausgangsmaterial zurückerhalten werden. Das 5-Isopropenyl-azulen ist ein leicht flüchtiges, blaues Öl; die Lösungen sind reinblau.

Banden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (Petroläther): 715 f; 677 m; 648 ff; 614 m; 588 f; 563 m; 543 s; 522 ss (m μ).

Das *Trinitrobenzolat* des 5-Isopropenyl-azulens schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Feinsprit bei 86–87°. Zur Analyse wurde über CaCl₂ getrocknet.

3,712 mg Subst. gaben 8,137 mg CO₂ und 1,292 mg H₂O

4,345 mg Subst. gaben 0,434 cm³ N₂ (24°; 724 mm)

$C_{19}H_{15}O_6N_3$	Ber. C 59,84	H 3,97	N 11,02%
	Gef. „ 59,82	„ 3,89	„ 10,94%

5-Isopropyl-azulen (IV): 17 mg 5-Isopropenyl-azulen wurden in 5 cm³ Alkohol, dem ein Tropfen Eisessig zugesetzt war, in Gegenwart von 30 mg 10-proz. Palladium-Kohle hydriert. Nach der Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen. Die Lösung wurde über Natriumsulfat filtriert, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde vorerst mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Dann wurde das Hydrierungsprodukt in Petroläther gelöst und an 3 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert, wobei 2 Fraktionen eluiert wurden: 1. mit Petroläther, 2. mit Petroläther-Benzol 9:1 und 3:1.

Beide Eluate lieferten im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop identische Bandenspektren: 715 f; 677 m; 648 f; 616 s; 590 m; 566 s; 544 ss (m μ)³⁾.

Die erste Fraktion zeigte im IR.-Spektrum (Fig. 3) die gleichen Frequenzen wie das 5-Methyl-azulen⁴⁾. Das Petroläther-Benzol-Eluat enthielt noch etwas 5-Isopropenyl-azulen (Bande bei 884 cm⁻¹), vgl. Fig. 3 a.

Trinitrobenzolat: 4 mg 5-Isopropyl-azulen wurden mit 5 mg Trinitrobenzol umgesetzt. Die in schwarz-braunen Nadeln kristallisierende Additionsverbindung schmolz bei 118–119,5°. Wegen der zu kleinen Menge konnte das Derivat nicht analysiert werden.

¹⁾ Die Smp. sind korrigiert.

²⁾ Der tertiäre Alkohol verharzt ziemlich rasch beim Erwärmen.

³⁾ Identisch mit den Banden des 5-Methyl-azulens. Vgl. *Helv.* **30**, 910 (1947).

⁴⁾ *Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner, Helv.* **32**, 284 (1949).

5-Isopropyl-azulen (IV) aus cis-Bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(3) (IX). Die *Grignard*-Verbindung aus 1 g Magnesium und 5 g Isopropyljodid in 60 cm³ abs. Äther wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 3,2 g cis-Bicyclo-[0, 3, 5]-decanon-(3) (IX) in 20 cm³ abs. Äther versetzt und anschliessend 6 Std. gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das rohe Carbinol mit einem Körnchen Jod auf 160° erhitzt (30 Min.), dann in Äther aufgenommen, dreimal mit 2-n. Natriumhydrogensulfid-Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach zweimaliger Destillation über Natrium wurden 2,2 g cis-3-Isopropyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decen erhalten; Sdp. 110°/13 mm.

$$d_4^{26} = 0,9003; n_D^{26} = 1,4900; M_D \text{ Ber. } 57,37 \text{ Gef. } 57,26$$

4,150 mg Subst. gaben 13,310 mg CO₂ und 4,654 mg H₂O

C₁₃H₂₂ Ber. C 87,56 H 12,44% Gef. C 87,53 H 12,54%

Dehydrierung: 1,65 g cis-Isopropyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decen lieferten nach viermaligem Dehydrieren über 20-proz. Pd-Kohle bei 320–330° 340 mg über 85-proz. Phosphorsäure gereinigtes 5-Isopropyl-azulen.

Das Trinitrobenzolat (Smp. 120°) wurde 16 Std. über CaCl₂ getrocknet.

3,802 mg Subst. gaben 8,267 mg CO₂ und 1,580 mg H₂O

3,513 mg Subst. gaben 0,351 cm³ N₂ (20°; 724 mm)

C₁₉H₁₇O₆N₃ Ber. C 59,53 H 4,48 N 10,96%

Gef. „ 59,34 „ 4,65 „ 11,09%

Das Pikrat (Smp. 100°) wurde zur Analyse 16 Std. über CaCl₂ getrocknet.

3,752 mg Subst. gaben 7,838 mg CO₂ und 1,480 mg H₂O

3,762 mg Subst. gaben 0,362 cm³ N₂ (22°; 723 mm)

C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,14 H 4,29 N 10,52%

Gef. „ 57,01 „ 4,41 „ 10,59%

Die Mutterlaugen des analysenreinen Trinitrobenzolates wurden eingedampft und der noch etwas Trinitrobenzol enthaltende Rückstand (175 mg; Smp. 108°) über 40 g Al₂O₃ (Akt. II) gespalten.

		Eluat	Trinitrobenzolat	
			Gew.	Smp. umkrist.
1	25 cm ³ Petroläther	4,4 mg	13 mg	116–117°
2	15 cm ³ Petroläther	4,0 mg		
3	25 cm ³ Petroläther	9,6 mg	14 mg	116,5–118°
4	45 cm ³ Petroläther	18,5 mg	29 mg	120–121°

Die Spektren aller Fraktionen waren identisch (*Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop): 717 f; 676 s; 648 f; 616 s; 593 f; 568 s; 546 ss (m μ).

Die Mischung des Trinitrobenzolates aus der Fraktion 3 mit dem gleichen Derivat des 5-Isopropyl-azulens aus Azulen-5-carbonsäure-äthylester (Smp. 118–119,5°) schmolz bei 118,5–119°.

Das quantitativ gemessene Spektrum im Sichtbaren wurde nach der Spaltung des Trinitrobenzolates aus der Fraktion 3 bestimmt; es zeigte sich als weitgehend identisch mit dem Spektrum des 5-Isopropyl-azulens, das aus dem Äthylester von I hergestellt wurde (vgl. Fig. 1).

Die IR.-Spektren der nach der Spaltung der Trinitrobenzolate aus den Fraktionen 1 + 2 und 4 erhaltenen 5-Isopropyl-azulen-Präparate sind sowohl unter sich als auch mit dem IR.-Spektrum (Fig. 3) des aus I gewonnenen 5-Isopropyl-azulens identisch.

Die Mutterlaugen der Trinitrobenzolate aus dem obigen Chromatogramm lieferten nach der Spaltung über 1,5 g Al₂O₃ 7,8 mg 5-Isopropyl-azulen; Spektrum im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop: 714 ff; 675 s; 646 f; 614 m; 589 f; 564 s; 542 s; 523 ss. (m μ).

Überführung der 2-Methyl-azulen-5-carbonsäure (Ia) in 2-Methyl-5-isopropyl-azulen (IVa).

2-Methyl-5¹-oxy-5-isopropyl-azulen (IIa). Die *Grignard*-Lösung wurde aus 528 mg Magnesium und 3 g Methyljodid in 20 cm³ Äther hergestellt. Zum eisgekühlten Reagens wurde tropfenweise unter Rühren die Lösung von 420 mg 2-Methyl-azulen-5-carbonsäure-methylester in 12 cm³ Äther zugesetzt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 1 Std. am Rückfluss gekocht und, nach üblicher Aufarbeitung, über 20 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Petroläther-Benzol-Gemische eluierten Spuren einer grün-blauen Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Die Äther-Fraktion lieferte 354 mg des tertiären Alkohols (IIa); violettes Öl.

Das Präparat zeigte im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop zwei verwaschene, fahle Banden: 626 f; ca. 584–555 μ (Feinsprit).

2-Methyl-5-isopropenyl-azulen (IIIa). Die Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol wurde analog ausgeführt, wie im Falle des 5¹-Oxy-5-isopropyl-azulens. 260 mg IIa lieferten in 5 Ansätzen 96 mg rohes 2-Methyl-5-isopropenyl-azulen (IIIa). Diese wurden vorsichtig am Vakuum eingedampft, in Petroläther aufgenommen und nochmals über Aluminiumoxyd (Aktivität II) chromatographiert. Die Hauptfraktion bestand aus 75 mg eines blavioletten Öls, das bei -10° kristallisierte, bei Raumtemperatur jedoch wieder schmolz. Die Lösungen des 2-Methyl-5-isopropenyl-azulens sind violettstichig-blau.

Das Spektrum im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (in Petroläther): 689 f; 662 m; 624 f; 599 s; 578 f; 554 ss; 533 ss (μ).

Trinitrobenzolat: Das auf übliche Weise hergestellte Derivat (braun-schwarze Nadelchen) schmolz bei 99–100°. Zur Analyse wurde über CaCl₂ bei 12 mm getrocknet.

3,729 mg Subst. gaben 8,305 mg CO₂ und 1,478 mg H₂O

3,384 mg Subst. gaben 0,315 cm³ N₂ (21°; 728 mm)

C₂₀H₁₇O₆N₃ Ber. C 60,75 H 4,33 N 10,63%
Gef. „ 60,78 „ 4,44 „ 10,34%

2-Methyl-5-isopropyl-azulen (IVa). 47 mg 2-Methyl-5-isopropenyl-azulen (IIIa) wurden in 5 cm³ Feinsprit und 0,1 cm³ Eisessig in Anwesenheit von 50 mg 10-proz. Palladium-Kohle bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Nach der Aufarbeitung und anschliessender chromatographischer Trennung resultierten: Petroläther-Eluat 23 mg, blaviolettes Öl; Petroläther-Benzol (9:1) 5 mg. Der Rest war grünes, verharztes Material.

Spektrum des 2-Methyl-5-isopropyl-azulens im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (Petroläther): 689 f; 662 m; 624 f; 600 s; 578 f; 553 ss; 536 ss (μ).

Trinitrobenzolat: Braunrote, verfilzte Nadelchen, Smp. 110–111°. Zur Analyse wurde über CaCl₂ getrocknet.

3,946 mg Subst. gaben 8,745 mg CO₂ und 1,771 mg H₂O

3,499 mg Subst. gaben 0,343 cm³ N₂ (23°; 724 mm)

C₂₀H₁₉O₆N₃ Ber. C 60,45 H 4,82 N 10,58%
Gef. „ 60,48 „ 5,02 „ 10,77%

Überführung von 2-Methyl-azulen-6-carbonsäure (Va) in 2-Methyl-6-isopropyl-azulen (VIII).

2-Methyl-6¹-oxy-6-isopropyl-azulen (VI). 77 mg 2-Methyl-azulen-6-carbonsäure-methylester in 5 cm³ Äther wurden tropfenweise zum eisgekühlten *Grignard*-Reagens (aus 97 mg Mg, 550 mg CH₃J in 10 cm³ Äther) gegeben. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 30 Min. gekocht und weitere 30 Min. bei 30° stehengelassen. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene rohe Umsetzungsprodukt wurde in Petroläther-Benzol (1:1) aufgenommen und chromatographisch gereinigt. Mit Benzol wurden 27 mg Ausgangsmaterial eluiert. Das Äther-Eluat lieferte 46 mg tertiären Alkohol VI. Die Verbindung kristallisiert in dunkelvioletten, feinen Nadelchen; Smp. 115° (roh).

Ein weiterer Ansatz aus 99 mg Methylester von Va wurde nach beendigem Zutropfen zur *Grignard*-Lösung 1 Std. am Rückfluss gekocht und ergab nach Aufarbeitung und Reinigung neben 1,5 mg Ausgangsmaterial 93 mg kristallinen Alkohol. Die Lösung von VI ist rot-violett.

Banden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (Feinsprit): 663 m; 641 s; 604 f; 582 s; 559 f; 536 ss; 517 ss ($m\mu$).

2-Methyl-6-isopropenyl-azulen (VII). Die Wasserabspaltung aus 2-Methyl-6¹-oxy-6-isopropyl-azulen (VI) wurde in Portionen zu je 10–15 mg ausgeführt. Die Lösung des Alkohols in Äther wurde jeweils in einem Rundkölbchen (ca. 2 cm³ Inhalt) mit langem Ansatz eingedampft. Nun vermischte man das Azulen mit der 30fachen Gewichtsmenge Aluminiumoxyd (Aktivität I). In den Ansatz des Kölbchens wurde ein Pfropfen aus Glaswolle eingeführt und dann der Ansatz in ca. 5 cm Höhe abgebogen. Beim Erwärmen des Kölbchens im Wasserstrahlvakuum auf 180–200° wurde die Substanz durch das Aluminiumoxyd adsorbiert (rotviolette Farbe). Nun erhitze man das Gemisch über einer Mikroflamme, wobei das dehydratisierte Produkt destillierte. Ausspülen mit Petroläther und chromatographische Reinigung ergaben aus 8 Ansätzen 53 mg 2-Methyl-6-isopropenyl-azulen (VII), das, aus Petroläther umkristallisiert, bei 113–114° schmolz (violette Nadelchen).

3,152 mg Subst. gaben 10,651 mg CO₂ und 2,199 mg H₂O

C₁₄H₁₄ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,22 H 7,81%

Banden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (in Petroläther): 660 f; 636 m; 622 s; 611 s; 600 ff; 590 s; 581 m; 568 s; 559 f; 550 f ($m\mu$).

2-Methyl-6-isopropyl-azulen (VIII). 43 mg 2-Methyl-6-isopropenyl-azulen ergaben nach der partiellen Hydrierung (in Feinsprit mit Pd-Kohle als Katalysator) und Aufarbeitung 37 mg Produkt. Beim Chromatographieren eluierte Petroläther 21 mg violette Substanz. Nach einer Zwischenfraktion von 4 mg brachte Petroläther-Benzol (9:1) 11 mg eines Öles, das in Lösung etwas bläulicher war als das Petroläther-Eluat. Fraktion 1 schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 43–44° (violette Blättchen). Das Präparat ist noch nicht ganz analysenrein.

Banden im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop (in Petroläther): 660 f; 637 m; 621 ss; 611 s; 601 ff; 590 s; 580 m; 568 s; 559 f; 550 f; 541 s; 532 s ($m\mu$) (vgl. Fig. 5 und 6).

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

Zusammenfassung.

Die Konstitution einiger Azulen-carbonsäuren wurde durch ihre Überführung in die entsprechenden Isopropyl-azulene bestätigt.

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