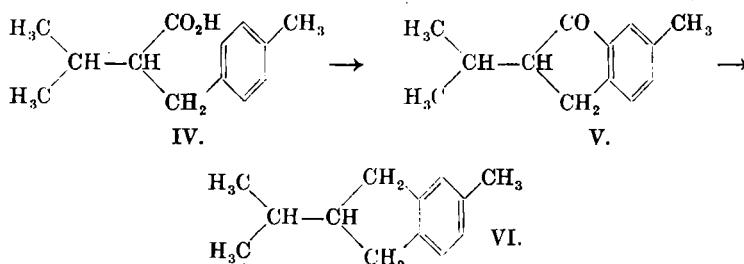


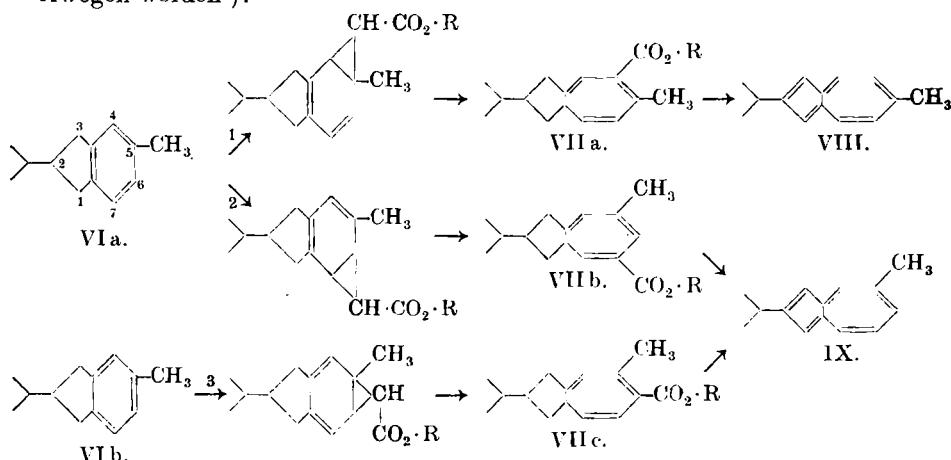


z. B. das 2-Isopropyl-azulen (I), sehr bandenreiche Spektren aufweisen und daß bei zusätzlicher Alkylsubstitution am Siebenring (Vetivazulen, II, und Se-Guajazulen, III) nur noch die Hauptabsorptionsbanden auftreten, die zahlreichen Nebenbanden jedoch völlig fehlen.

Es ergibt sich nun in diesem Zusammenhang die Frage, welche Absorption Azulene im Sichtbaren zeigen, die neben der Alkylgruppe in 2-Stellung noch in 5- und in 5.7-Stellung weitere Substituenten enthalten. Als Untersuchungsobjekt wählten wir das 5-Methyl-2-isopropyl-azulen (IX) und das 5.7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (X). Das für die Synthese dieser beiden Azulene benötigte 5-Methyl-2-isopropyl-indan (VI) erhielten wir durch Ringschluß der Isopropyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure (IV) zum 5-Methyl-2-isopropyl-indanon (V) und dessen Reduktion:



Für die in nächster Stufe erfolgende Anlagerung von Diazoessigester an das Indan VI müssen die in folgenden Formulierungen dargelegten Möglichkeiten erwogen werden<sup>2)</sup>:



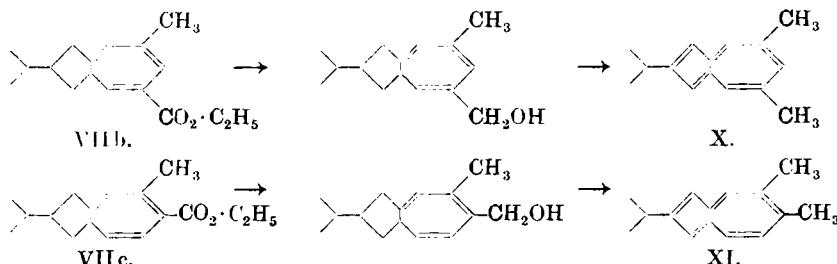
Geht man von der Kekulé-Form VIa des 5-Methyl-2-isopropyl-indans aus, dann kann die Anlagerung des Diazoessigesters entweder in Richtung 1 zu VIIa oder in Richtung 2 zu VIIb führen, je nachdem ob sie an der 4-5- oder 6-7-Doppelbindung erfolgt. Bei der Kekulé-Form VIb wird sich dieser Vorgang im wesentlichen an der Doppelbindung 5-6 unter Bildung des mit VIIc

<sup>2)</sup> Vergl. Pl. A. Plattner u. H. Roniger, Helv. chim. Acta 25, 591 [1942].

bezeichneten Esters abspielen. Eine Anlagerung des Diazoessigesters an die von den Ringverzweigungen ausgehenden Doppelbindungen nach den C-Atomen 4 und 7 der Indanform VIb dürfte aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich sein. Weiterhin ergibt sich aus obigem Schema, daß bei Entfernung der Carbäthoxygruppe und der Dehydrierung aus VIIa das 6-Methyl-2-isopropyl-azulen (VIII), aus VIIb und VIIc dagegen das 5-Methyl-2-isopropyl-azulen (IX) entstehen muß. Das aus dem Diazoessigester-Anlagerungsprodukt durch Verseifung und Dehydrierung erhaltene Azulen ist einheitlich und besitzt vorherrschend blaue Farbe. Sein in kleinen braunen Nadeln krystallisierendes Trinitrobenzolat schmilzt bei 110–111°. Das sichtbare Spektrum dieses Azulens besteht aus abwechselnd starken und schwachen Banden und gehört somit der I. Spektralgruppe der von Plattner angegebenen Einteilung<sup>1)</sup> an. Gegenüber dem zum Vergleich herangezogenen Spektrum des 2-Isopropyl-azulens (I) ist aber die gesamte Bandenserie um durchschnittlich 12 m $\mu$  nach längeren Wellen verschoben. Es ist nun bekannt, daß Alkylsubstitution in 5- bzw. 7-Stellung eine der angegebenen Größenordnung entsprechende Rotverschiebung des Azulen-Spektrums bewirkt, während sie in 6-Stellung den entgegengesetzten Effekt, nämlich eine Verschiebung nach kürzeren Wellen hervorruft<sup>2)</sup>. Es kann danach kein Zweifel bestehen, daß es sich bei dem neuen Azulen um das 5-Methyl-2-isopropyl-azulen (IX) und nicht um das 6,2-Iso-mera (VIII) handelt. Dieses müßte auf Grund der angeführten Regel wesentlich kurzwelliger absorbieren als das 2-Isopropyl-azulen und dementsprechend starke violette Tönung aufweisen.

Der einheitliche Verlauf der Synthese des 5-Methyl-2-isopropyl-azulens (IX) läßt erkennen, daß die in obigem Schema angegebene Anlagerung des Diazoessigesters an 5-Methyl-2-isopropyl-indan nicht im Sinne der Pfeilrichtung 1 vor sich geht. Bei weiteren von dieser Primärstufe ausgehenden Azulensynthesen brauchen daher nur die mit den Pfeilen 2 und 3 angedeuteten Möglichkeiten diskutiert zu werden.

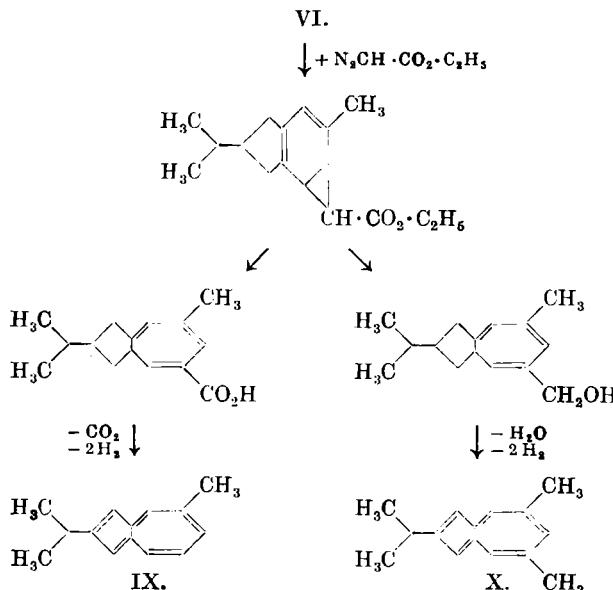
Wir haben in den vorangegangenen Arbeiten ausführlich dargelegt, daß man die Diazoessigester-Synthese von Azulenen so leiten kann, daß die Carbäthoxygruppe der Azulenvorstufe nicht entfernt, sondern in eine Methylgruppe umgewandelt wird. Demonstriert man diesen Vorgang, den wir als „methylierendes Diazoessigester-Verfahren“ bezeichnen haben, an der Ester-Vorstufe VIIb bzw. VIIc des gegebenen Schemas, dann ergibt sich sinngemäß der Weg zum trisubstituierten Azulen X bzw. XI:



<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner u. H. Roniger, Helv. chim. Acta **26**, 909 [1943].

Der Ester VII b (VII c) wird mit Natrium und Alkohol nach Bouveault u. Blanc zum entsprechenden primären Alkohol reduziert. Bei der Dehydrierung dieses Alkohols mit Palladiumkohle nach der Auftröpfmethode wird die OH-Gruppe als Wasser abgespalten und die dabei auftretende extracyclische Doppelbindung gleichzeitig durch Wasserstoffverschiebung aus dem Kern hydriert. Das entstehende Azulen, das gemäß den beiden angegebenen Pfeilrichtungen sowohl das 5,7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (X) als auch das 5,6-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (XI) oder ein Gemisch der beiden sein kann, ist nahezu rein blau und zeigt nur in Lösung einen schwach violetten Stich. Es erwies sich als einheitlich und ergab mit Trinitrobenzol ein bei 117–118° scharf schmelzendes Addukt. Das sichtbare Spektrum des erhaltenen Azulens ist, hinsichtlich der Verteilung der Bandenintensitäten, identisch mit demjenigen des zuvor beschriebenen 5-Methyl-2-isopropyl-azulens. Die gesamte Bandenserie ist aber im Vergleich mit diesem um durchschnittlich 15–20  $\mu$  nach längeren Wellen verschoben. Diese Rotverschiebung kann nach den bestehenden Regeln nur so erklärt werden, daß sich die zweite Methylgruppe in 7-Stellung befindet. Der Eintritt der zweiten Methylgruppe in 6-Stellung würde eine Aufhellung der Farbe bewirken; das entsprechende Azulen XI müßte demzufolge wesentlich kurzwelliger absorbieren als das 5-Methyl-2-isopropyl-azulen. Es müßten sich bei ihm die entgegengesetzt gerichteten Effekte der 5- und 6-Substitution aufheben und es würde im Absorptionsbereich des 2-Isopropyl-azulens absorbieren. Dem erhaltenen Trialkylazulen kommt somit die Konstitution eines 5,7-Dimethyl-2-isopropyl-azulens (X) zu.

Auf Grund dieses Ergebnisses dürfte nachstehende Formelfolge der Anlagerung von Diazoessigester an 5-Methyl-2-isopropyl-indan und der sich hieraus ergebenden Entwicklung von 5-Methyl-2-isopropyl- und 5,7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen am besten entsprechen:



In der Tafel sind die Absorptionspektren der neuen Azulene sowie von 2-Isopropyl-, Vetiv- und Se-Guajazulen nach steigenden Wellenlängen zusammengestellt. Infolge des unterschiedlichen Charakters der Spektren der I. und II. Spektralgruppe beschränken wir uns bei den Vergleichen auf die beiden ersten Hauptbanden.

Tafel. Intensität der Absorptionsbanden substituierter Azulene: ff = sehr stark, f = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach.

4.8-Dimethyl- 2-isopropyl- azulen (Vetivazulen) (II)		2.4-Dimethyl- 7-isopropyl- azulen (III) (Se-Guajazulen)		2-Isopropyl- azulen (I)		5-Methyl-2- isopropyl-azulen (IX)		5.7-Dimethyl- 2-isopropyl- azulen (X)	
$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\tilde{\nu}$	$\lambda$	$\tilde{\nu}$
647	15460 s	667	14990 m	677	14770 f	689	14500 f	709	14100 f
				664	15060 s				
628	15920 s			651	15360 s	657	15200 s	672	14900 s
				637	15700 s				
				624	16020 m				
587	17040 f	606	16500 f	614	16290 ff	627	15950 f	639	15650 f
				603	16580 s				
				592	16890 s				
				581	17210 s	599	16700 s	606	16500 s
544	18380 f	561	17820 m	570	17540 f				
				562	17790 f	572	17500 f	581	17220 f
				552	18120 ss				
				543	18420 ss				
				534	18720 ss				
				525	19050 ss				

Aus der Abbildung, die dem von Plattner gegebenen Darstellungsschema<sup>1)</sup> entspricht, ist jedoch aus der Parallelität der punktierten Verbindungslinien der Hauptbanden die Allgemeinverschiebung der Gesamtspektren deutlich erkennbar.

Die Tafel soll die Veränderung der Lichtabsorption 2-alkylierter Azulene durch zusätzliche Alkyl-Substituenten am Siebenring veranschaulichen. Besonders eindrucksvoll zeigen sich die gegensätzlichen Einflüsse der Stellungen 4.8 und 5.7 beim Vergleich der symmetrischen Azulene Vetivazulen (4.8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen) und 5.7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen. Auffallend ist die Verschiedenheit der Spektren von 2-Isopropyl- und 5-Methyl-2-isopropyl-azulen. Durch den Eintritt der Methylgruppe in 5-Stellung wird nicht nur eine allgemeine Rotverschiebung, sondern auch eine tiefgreifende Änderung des Spektrums im Sinne eines Übergangs von der II. in die I. Spektralgruppe hervorgerufen.

Mit der Synthese des 5.7-Dimethyl-2-isopropyl-azulens konnten wir erstmalig die Brauchbarkeit des „methylierenden Diazoessigester-Verfahrens“ zur Herstellung trialkylierter Azulene nachweisen. Diese neue Methode besitzt insofern für weitere Azulensynthesen besondere Bedeutung, als Azulene mit

Alkylsubstituenten in 5- und 7-Stellung nach den bisher gebräuchlichen Verfahren nur sehr schwer oder überhaupt nicht erhalten werden können. Vielleicht eröffnet sich hier ein Weg, um unter Verwendung passend substituierter Dialkylinde zu den natürlichen blauen Azulenen, dem Cham- und dem Laktar-azulen zu gelangen.

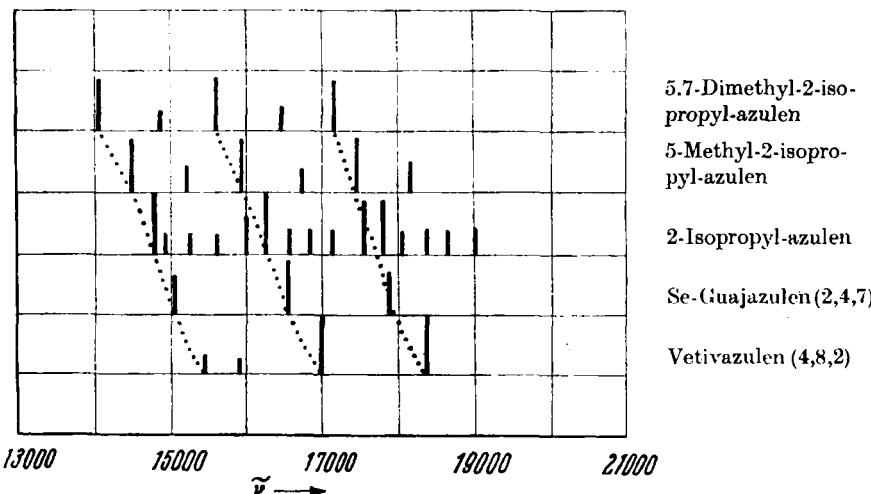


Abbildung. Spektren substituierter Azulene, angeordnet nach steigenden Wellenzahlen  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ . Die Höhe der Striche soll die relative Stärke der Absorptionsbanden zum Ausdruck bringen.

#### Beschreibung der Versuche.

*p*-Xylyl-isopropyl-essigsäure (IV): Aus 278 g *p*-Xylyl-isopropyl-malonester wurden durch 12-stdg. Erhitzen mit 260 g Kaliumhydroxyd in wässr.-alkohol. Lösung und Decarboxylierung der erhaltenen Malonsäure 156 g *p*-Xylyl-isopropyl-essigsäure erhalten. Blaßgelbliches Öl vom Sdp.<sub>9,6</sub> 148–154;  $n_D^{20}$  1.4968.

$C_{13}H_{18}O_2$  (206.1) Ber. Äquiv.-Gew. 206.1 Gef. Äquiv.-Gew. 208.2.

5-Methyl-2-isopropyl-indanon-(3) (V): Durch 6-stdg. Erhitzen von 156 g *p*-Xylyl-isopropyl-essigsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Thionylchlorid werden 146 g *p*-Xylyl-isopropyl-acetylchlorid vom Sdp.<sub>25</sub> 150–160° erhalten. 146 g dieses Säurechlorids werden langsam zu einer Suspension von 93 g Aluminiumchlorid in 300 ccm Benzol getropft. Nach 6-stdg. Stehenlassen wird mit Eis zersetzt, die Benzollösung mit Äther verdünnt und neutral gewaschen. Es werden 121 g 5-Methyl-2-isopropyl-indanon vom Sdp.<sub>0,1</sub> 126–136° erhalten;  $n_D^{20}$  1.5165.

$C_{13}H_{16}O$  (188.2) Ber. C 80.40 H 9.76 Gef. C 80.08, 80.15 H 8.60, 8.90.

5-Methyl-2-isopropyl-indan (VI): Zur Reduktion nach Clemmensen wurde die Lösung des Indanons V (121 g) in 200 ccm Toluol mit 210 g amalgamierter Zinkwolle und Salzsäure 48 Stdn. erhitzt. Das Indan VI wurde hierbei als farbloses Öl erhalten, das nach der Destillation beim Abkühlen krystallin erstarrte; Sdp.<sub>25</sub> 135–145°.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt es bei 40–40.5°.

$C_{13}H_{18}$  (174.1) Ber. C 89.60 H 10.31 Gef. C 88.27, 88.12 H 10.35, 10.28.

Die Analyse, die noch einen geringen Gehalt an Sauerstoff zeigte, änderte sich durch eine weitere Reduktion nach Clemmensen nicht. Dies entspricht der Beobachtung, die Plattner<sup>4)</sup> bei der Clemmensen-Reduktion des 2-Isopropyl-indanons gemacht hat.

Anlagerungsprodukt von Diazoessigester an 5-Methyl-2-isopropyl-indan: Zu 55 g 5-Methyl-2-isopropyl-indan (VI), die in einem Bad auf 130° erhitzt sind,

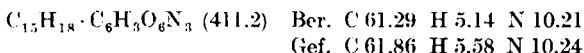
<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 30, 693 [1947].

läßt man langsam 36 g Diazoessigester tropfen. Nach der Zugabe wird die Badtemperatur im Zeitraum von 2 Stdn. auf 160° gesteigert und weitere 3 Stdn. auf dieser Höhe gehalten. Dann wird das unveränderte Indan i. Vak. abdestilliert und der verbliebene Rückstand bei 0.5 Torr in den Grenzen von 150 bis 170° fraktioniert. Bei mehreren Ansätzen wurden 51 g Ester VII b erhalten. Dieser stellte ein ziemlich viscoses, braunviolettes Öl dar, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.

Reduktion des Diazoessigester-Anlagerungsproduktes zum Alkohol nach Bouveault-Blanc: Die Lösung von 51 g des Anlagerungsproduktes in 250 ccm absol. Äthanol wird auf 35 g Natrium gegossen und nach Abklingen der Reaktion weiter unter Rückfluß erhitzt. Wenn das Natrium in Lösung gegangen ist, wird das Äthanol i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei scheidet sich das Reduktionsprodukt, der aus VII b entstandene Alkohol ölig ab, während die durch gleichzeitig erfolgte Verscifung gebildete entsprechende Carbonsäure (aus Ester VII b) als Natriumsalz gelöst bleibt; sie wird wie unten beschrieben weiterverarbeitet. Der abgeschiedene Alkohol wird in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Er wird in einer Menge von 11 g erhalten und stellt nach der Destillation ein gelbliches Öl vom Sdp.<sub>25</sub> 170—180° dar;  $n_D^{18}$  1.5221.

5.7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (X): Etwa 1 g 15-proz. Palladium-Kohle wird in einem kleinen mit Tropftrichter versehenen Destillierkröllchen im Metallbad auf 350° erhitzt. Man läßt den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Alkohol langsam auf den erhitzten Katalysator tropfen. Das sich sofort bildende Azulen destilliert mit Wasser langsam in eine Vorlage. Das Azulen wird in Petroläther (Sdp. 50°) aufgenommen, das Wasser abgetrennt und die Lösung über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Verteilung zwischen 85-proz. Phosphorsäure und Petroläther wird das Azulen mit brauner Farbe von der Phosphorsäure aufgenommen und scheidet sich beim Verdünnen mit Eiswasser wieder ab. Es wird dann in Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser gut gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers verbleiben 680 mg des Azulens X im Rückstand. Es ist ölig und erstarrt auch bei längerem Kühlen nicht.

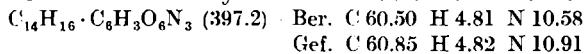
Trinitrobenzolat: 680 mg 5.7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen werden mit 720 mg pulverisiertem Trinitrobenzol in wenig reinem Äthanol kurz aufgekocht. Das erhaltene Addukt krystallisiert in braunschwarzen Nadeln, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einer halb gesättigten alkohol. Trinitrobenzollösung bei 117—118° schmelzen.



Das analysenreine Trinitrobenzolat wird in Petroläther (Sdp. 50°) an der Aluminiumoxyd-Säule zerlegt und das Spektrum im petroläther. Lösung gemessen (s. die Tafel). Die petroläther. Lösung ist nahezu rein blau und zeigt im durchfallenden Licht schwach violetten Stich.

5-Methyl-2-isopropyl-azulen (IX): Die Natriumsalz-Lösung der aus dem Ester VII b (s. oben) erhaltenen Carbonsäure wird angesäuert, die dabei abgeschiedene Säure in Äther aufgenommen, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Hochviscoses, violettbraunes Öl. Zur Dehydrierung und Decarboxylierung wird es mit 15-proz. Pd-Kohle über freier Flamme erhitzt. Das übergegangene Azulen wird über die Phosphorsäure-Additionsverbindung gereinigt. Man erhält das Azulen IX als blau-violettstichiges Öl, das auch bei längerer Abkühlung nicht erstarrt.

Trinitrobenzolat: Das aus 860 mg 5-Methyl-2-isopropyl-azulen und 990 mg Trinitrobenzol erhaltene Addukt krystallisiert in braunen Nadeln vom Schmp. 110—111°.



Zur Messung der Absorptionsspektren wird das Trinitrobenzolat in Petroläther (Sdp. 50°) an Aluminiumoxyd zerlegt. Die petroläther. Lösung des Azulens ist vorherrschend blau und zeigt im durchfallenden Licht einen schwach violetten Stich. Angaben über die Absorption finden sich in der Tafel (S. 32).