

Salzsäure-Hydrolyse von DNP-Geomycin: Eine Suspension von 52mg DNP-Geomycin in 3ccm 20-proz. Salzsäure wurde unter langsamem Durchleiten von Stickstoff 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der das Reaktionsgefäß verlassende Stickstoff passierte eine Vorlage mit wäßr. Bariumhydroxyd, in der während der ersten Stunde Bariumcarbonat ausfiel. Die gelbe Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne verdampft und der Rückstand papierchromatographisch (Butanol/Eisessig/Wasser, 2:1:1) auf gleichem Bogen mit β -DNP- β -Lysin, DNP-Geamin (dargestellt nach der oben für Bis-DNP- β -Lysin angegebenen Vorschrift) und 2,4-Dinitranilin verglichen.

Kohlendioxyd-Bildung bei der Geomycin-Partialhydrolyse: Eine Lösung von 278 mg Geomycin-hydrochlorid (getrocknet i. Hochvak. bei 60°) in 10ccm Wasser wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd-freiem Stickstoff 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Stickstoff passierte nach Verlassen des Reaktionsgefäßes eine Vorlage mit 50ccm 0.3 *n* Ba(OH)₂, das sich nach 24 Stdn. nur leicht getrübt hatte. Auch als die Reaktionslösung nach Erkalten mit 10ccm konz. Salzsäure versetzt und 1 Stde. lang Stickstoff durch die Lösung geleitet wurde, blieb die Ba(OH)₂-Lösung praktisch unverändert. Sehr schnell dagegen fiel ein Niederschlag aus, als man das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzte. Nach 1 Stde. wurde die Vorlage gegen eine frisch mit wäßr. Bariumhydroxyd beschickte ausgetauscht, das ausgefallene Bariumcarbonat abfiltriert und mit überschüss. *n* HCl gegen Methylorange titriert. Gef.: 11.2mg CO₂ (4% des eingewogenen Geomycin-hydrochlorides). Als dann das Hydrolysat weiterhin 16 Stdn. zum Sieden erhitzt wurde, bildete sich in der Vorlage kein Bariumcarbonat mehr.

BERND EISTERT*), HORST ELIAS, EHRENFRIED KOSCH
und RUDOLF WOLLHEIM**)

Synthese und einige Umsetzungen des 2-Hydroxy-dimedons

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 23. September 1958)

2-Hydroxy-dimedon, dargestellt durch Hydrolyse des 2-Diazo-dimedons mit Schwefelsäure, besser unter Zusatz von Kupferpulver, erweist sich als ein *aci*-Redukton. Aus seiner Sublimierbarkeit und Löslichkeit in gesätt. Kohlenwasserstoffen wird auf eine Chelat-Struktur geschlossen. Es bildet eine 1:1-Kupferkomplexverbindung und wird durch diazotiertes Anilin in normaler „Diazo-Spaltung“ in das Mono-Phenylhydrazid der α -Oxo- γ,γ -dimethyl-adipinsäure umgewandelt; Dehydrierung liefert das 5.5-Dimethyl-cyclohexan-trion-(1.2.3)-hydrat.

Bei der Einwirkung von wäßriger Schwefelsäure auf α -Diazoketone erhält man bekanntlich unter hydrolytischer Abspaltung von N₂ die entsprechenden α -Ketole¹⁾

*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

**) Aus den Diplomarbeiten R. WOLLHEIM (Darmstadt 1955) und H. ELIAS (Darmstadt 1957) sowie der Dissertat. E. KOSCH (Darmstadt 1958).

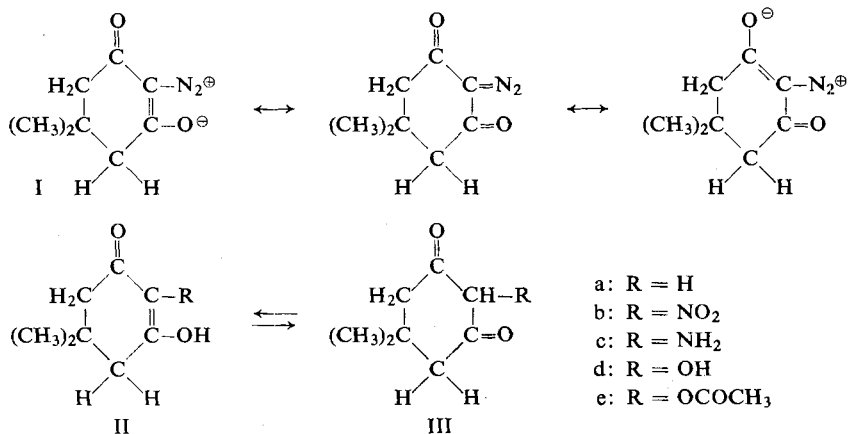
¹⁾ F. ARNDT und J. AMENDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1124 [1928].

oder, bei hinreichender Enolisierungs-Tendenz, deren Endiol-Formen²⁾. Danach sollte es grundsätzlich möglich sein, durch saure Hydrolyse von α -Diazo- β -dicarbonyl-Verbindungen („Diazo-anhydriden“) Diacyl-carbinole bzw. deren Endiol-Formen, also *aci-Reduktone*, zu synthetisieren.

Die Diazo-anhydride sind allerdings gegen Säuren sehr beständig. F. ARNDT und Mitarbb.³⁾ haben jedoch gezeigt, daß man ein Diazo-anhydrid der „aromatischen“ Pyron-Reihe, und zwar die Diazo-benzotetronsäure, in das entspr. *aci-Reduktion*, nämlich das Cumarindiol, umwandeln kann, wenn man es mit 90-proz. Schwefelsäure auf 150–160° erhitzt. Entsprechende Versuche mit aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diazo-anhydriden wurden bisher u. W. nicht beschrieben.

Wir berichten im folgenden über die Synthese des 2-Hydroxy-dimedons (II d bzw. III d) aus dem 2-Diazo-dimedon (I) und über einige Umsetzungen dieses neuen *aci-Reduktions*.

I wurde bereits von P. HAAS⁴⁾ durch Diazotieren von sauren Lösungen des 2-Amino-dimedons (II c) hergestellt; letzteres gewann er durch Behandeln von Dimedon (II a) mit nitrosen Gasen und Reduzieren des entstandenen 2-Nitro-dimedons (II b) mit Zinn und Salzsäure. Wir konnten diesen Herstellungsweg verbessern und insbesondere durch die katalytische Hydrierung von II b zu II c vereinfachen.



Das 2-Diazo-dimedon (I) verhält sich beim Eintragen in siedendes Anilin genau so wie andere Diazoketone und -anhydride, indem es unter N₂-Abspaltung und Anlagerung von Anilin WOLFFsche Umlagerung erleidet, die das Anilid der 4,4-Dimethylcyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2) liefert. Dagegen bleibt es beim Behandeln mit Eisessig, konz. Salzsäure oder Phosphorsäure selbst beim Kochen unverändert, wenn man keinen Katalysator mitverwendet (s. unten).

Sogar in konz. Schwefelsäure löst sich I in der Kälte ohne N₂-Entwicklung. Beim Erwärmen auf 120° treten aus der rotbraunen Lösung binnen 2 Std. 97% d. Th.

²⁾ Beisp.: B. EISTERT und W. SCHADE, Chem. Ber. **91**, 1414 [1958].

³⁾ F. ARNDT, L. LOEWE, R. UN und E. AYCA, Chem. Ber. **84**, 327 [1951].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **91**, 1433 [1907]; ebenda **89**, 191 [1906].

N₂ aus. Verdünnte man die abgekühlte Lösung, so fielen dunkle Harze aus; die wäßrige Schicht entfärbte sofort Jodlösung und Tillmans-Reagenz und gab mit FeCl₃ eine rasch verblassende, tiefblaue Farbreaktion, wie sie für *aci*-Reduktone typisch ist^{5a)}; sie enthielt also offenbar das gewünschte II d.

Erwärmt man wäßrige Lösungen bzw. Suspensionen von I ohne Zusatz von Schwefelsäure in Gegenwart kleiner Mengen von aktiviertem Kupfer⁶⁾, so treten keine oder nur geringfügige Mengen von harzigen Nebenprodukten auf; die N₂-Abspaltung ist schon bei 60° nach ca. 4 Stdn. praktisch abgeschlossen. Die Jod-Titration der erhaltenen wäßrigen Schicht zeigt einen Redukton-Gehalt von ca. 40% d. Th. an; die Hauptmenge von I erleidet in dem fast neutralen Medium Nebenreaktionen (vielleicht WOLFFSche Umlagerung). Man vermeidet diese weitgehend, wenn man die kupferkatalysierte „Verkochung“ in verd. Schwefelsäure ausführt. In 0.1 *n* H₂SO₄ werden bei ca. 60° binnen 3–4 Stdn. Lösungen erhalten, die auf Grund der Jod-Titration ca. 85% des *aci*-Reduktions II d enthalten und für viele weitere Umsetzungen unmittelbar verwendet werden können.

Die Isolierung des 2-Hydroxy-dimedons (II d) aus seinen Lösungen gelingt am einfachsten über die schwerlösliche Kupferkomplexverbindung, die bei Zusatz von Kupfer(II)-acetat-Lösung bei *p*_H 5–6 in der Kälte ausfällt und durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt wird. Das kristallisierte 2-Hydroxy-dimedon verbraucht die für die Formel II d berechnete Menge Jodlösung und gibt mit Eisen(III)-chlorid und Titan(III)-chlorid die charakteristischen Endiolreaktionen^{5a)}. Mit Chlorwasserstoff liefert II d ein kristallisiertes Oxonium-hydrochlorid⁷⁾.

2-Hydroxy-dimedon ist nicht nur in Wasser, Alkoholen und Äthern gut löslich; es kann aus gesättigten Kohlenwasserstoffen umkristallisiert werden. Das UV-Spektrum der Lösung in Heptan zeigt eine kräftige Bande im Bereich der Absorption α,β -ungesättigter Carbonylgruppen (λ_{max} 272 m μ , ϵ 11480). Da die Diketo-Form III d in diesem Bereich praktisch nicht absorbieren dürfte⁸⁾, ist diese Bande der Endiol-Form II d zuzuschreiben.

In früheren Untersuchungen⁹⁾ wurde gezeigt, daß „*trans*-fixierte“ β -Diketone vom Typus des Dimedons in hydroxylgruppenhaltigen Solvenzien als Enole (u. U. im Gleichgewicht mit Enolat-Anionen) vorliegen, während sie sich in gesättigten Kohlenwasserstoffen, soweit sie sich in diesen überhaupt merklich lösen, in die lipophileren Keto-Formen umwandeln. Der Befund, daß das 2-Hydroxy-dimedon in gesättigten

⁵⁾ H. VON EULER und B. EISTERT, Chemie u. Biochemie der Reduktone u. Reduktonate (Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1957) a: S. 15; b: S. 77; c: S. 46, 57, 62, 111, 123, 126, 136 u. a.

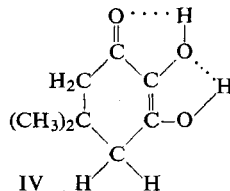
⁶⁾ Am besten bewährte sich ein nach E. C. KLEIDERER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4225 [1933], mit Jod aktiviertes Kupferpulver. Ähnlich wirksam war käufliches „Naturkupfer C“. Elektrolytkupfer und frisch aus Kupfer(II)-sulfat-Lösung gefälltes Kupfer waren weniger geeignet.

⁷⁾ Über die Konstitution des erstmals von G. MERLING (Liebigs Ann. Chem. **278**, 20 [1894]) beschriebenen HCl-Additionsprodukts des unsubstituierten Dimedons s. B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 1518 [1954]; Formulierung von *aci*-Redukton-Kationen als mesomere Oxonium-Ionen s. a. F. ARNDT, ebenda **84**, 320 [1951].

⁸⁾ Vgl. das in der Diketo-Form „fixierte“ 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexandion-(1.3), B. EISTERT und E. MERKEL, zitiert in Chem. Ber. **87**, 100 [1954].

⁹⁾ B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 92, 108, 1513 [1954].

Kohlenwasserstoffen erheblich besser löslich ist als das unsubstituierte Dimedon und in dieser Lösung in beträchtlichem Ausmaß enolisiert ist, läßt sich u. E. nur so erklären, daß die *beiden* OH-Gruppen der Endiol-Form II d durch *Chelatisierung* beansprucht sind, wodurch die Endiol-Form lipophiler wird. Wir symbolisieren dies durch die „Doppel-5-Ringchelate“-Formel IV¹⁰⁾. Analoge Formulierungen, denen sich inzwischen auch G. HESSE¹¹⁾ angeschlossen hat, benützen wir auch für andere *aci*-Reduktone^{5c)}. Wir werden darauf später in anderem Zusammenhang noch zurückkommen.



In 2*n* schwefelsaurer Lösung zeigt das 2-Hydroxy-dimedon ein rasch absinkendes Absorptionsmaximum bei ca. 270 m μ , das der undissoziierten Endiol-Form zuzuschreiben ist. In 0.05*n* NaOH fanden wir das (gleichfalls rasch absinkende) Maximum des Endiolat-Anions bei ca. 301 m μ ¹²⁾. Das 2-Hydroxy-dimedon zeigt, wie andere β -Diketon-Enole, auch die Erscheinung der „Onium-Halochromie“¹³⁾: Die Lösung in 70-proz. Schwefelsäure hat ein kräftiges Maximum bei 310 m μ (ϵ ca. 11000), das auch nach mehrstündigem Stehenlassen der Lösung nur wenig absinkt. Das Oxonium-Kation des 2-Hydroxy-dimedons ist also gegen Luft ähnlich stabil wie das des Triose-Reduktions¹⁴⁾ oder des unsubstituierten Dimedons¹³⁾. Im Gegensatz zu den beiden letztgenannten Verbindungen scheint das 2-Hydroxy-dimedon jedoch in stärker konzentrierter Schwefelsäure irreversible Veränderungen zu erleiden; daher fanden wir beim Durchmessen der Lösungen in verschieden-konzentrierten Schwefelsäuren keinen isosbestischen Punkt; in konz. Schwefelsäure trat ein sehr viel höheres, kürzerwelliges Maximum (λ_{\max} 288 m μ , ϵ 19100) auf, dessen Ursache wir noch nicht angeben können.

Als wir 2-Diazo-dimedon unter Zusatz von Kupferpulver mit *Eisessig* erwärmten, erhielten wir unter N₂-Abspaltung ein Mono-Acetylderivat des *aci*-Reduktions; das gleiche Produkt entstand aus I mit Acetanhydrid/Pyridin. Das Acetylderivat hat die sauren Eigenschaften eines in 2-Stellung substituierten Dimedons; ihm kommt also die Formel II e zu. In Methanol zeigt es bei p_H 3–4 ein Absorptionsmaximum bei 259 m μ (ϵ 14750), das der undissoziierten Enolform II e zuzuschreiben ist; bei p_H 8–9 wird das Maximum nach längeren Wellen verschoben und höher (λ_{\max} 286 m μ , ϵ 23250); bei p_H -Werten dazwischen gehen die Kurven durch einen isosbestischen Punkt (λ 261 m μ , ϵ 11000). 2-Acetoxy-dimedon zeigt also das für ein in Stellung 2 substituiertes Dimedon erwartete Verhalten⁹⁾.

¹⁰⁾ B. EISTERT, Angew. Chem. **67**, 310 [1955].

¹¹⁾ G. HESSE und F. URBANEK, Liebigs Ann. Chem. **604**, 52 [1957]; die ablehnende Stellungnahme von H. DAHN, Helv. chim. Acta **40**, 2257 [1957], scheint uns mindestens für *aci*-Reduktone von der Art des 2-Hydroxy-dimedons nicht stichhaltig zu sein.

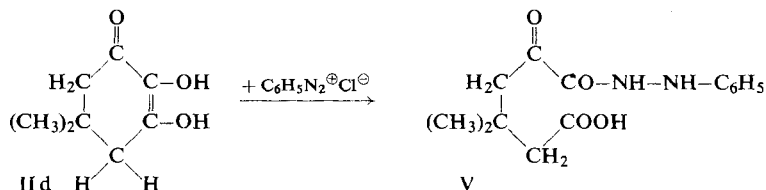
¹²⁾ Der von G. HESSE und G. KREHBIEL (Liebigs Ann. Chem. **593**, 48 [1955]) für eine Lösung von Dihydropyrogallol in 0.05*n* NaOH angegebene Wert λ_{\max} 290 m μ ($\epsilon \approx 800$) dürfte wegen der Alkali- und Luftempfindlichkeit der *aci*-Reduktone viel zu niedrig sein. Nach Messungen von F. GEISS am *spiro*-5.5-Pentamethylen-2.3-dihydroxy-cyclohexen-(2)-on-(1) mittels des selbstregistrierenden Beckman-DK 1-Spektrophotometers dürfte das Absorptionsmaximum des unzersetzten Endiolat-Anions bei ca. 312 m μ (ϵ 22000) liegen.

¹³⁾ B. EISTERT, E. MERKEL und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 1515 [1954].

Bei der taubengrauen *Kupfer*verbindung des 2-Hydroxy-dimedons handelt es sich nach der Analyse um einen 1:1-Komplex, analog dem kürzlich beschriebenen¹⁴⁾ des *Triose-Reduktions*. Auch aus *Dihydro-pyrogallol* (Formel II d, jedoch anstelle der beiden CH₃-Gruppen 2H-Atome) gelang uns die Herstellung einer 1:1-Kupferkomplexverbindung. Mit Blei(II)-, Nickel(II)-, Cadmium(II)-, Zink(II)- und Aluminium(III)-acetat-Lösung dagegen bildeten sich unter analogen Bedingungen weder aus II d noch aus Dihydropyrogallol schwerlösliche Metallkomplexe.

Durch Umsetzen mit *Diazomethan* wird 2-Hydroxy-dimedon in einen Methyläther umgewandelt, der mit methanol. FeCl₃-Lösung sofort eine blaue, längere Zeit beständige Farbreaktion gibt. Es handelt sich demnach um den 1-Monomethyläther^{5a)}. Mit *Anilin* unter Zusatz von Anilin-hydrochlorid entsteht aus II d das 1-Mono-anilino-Derivat, das die für „Mono-Anile“ von *aci*-Reduktionen charakteristische, längere Zeit beständige blauviolette FeCl₃-Reaktion zeigt^{5b)}. Das 2-Hydroxy-dimedon verhält sich bei diesen Umsetzungen also wie andere *aci*-Reduktone.

Bei der Einwirkung von *Benzoldiazoniumchlorid* auf das 2-Hydroxy-dimedon erhielten wir als einziges Reaktionsprodukt in guter Ausbeute eine farblose Substanz C₁₄H₁₈N₂O₄. Sie erwies sich als eine Monocarbonsäure und lieferte ein Mono-Phenylhydrazon, das sich in NaHCO₃-Lösung löste. Danach war das Mono-Phenylhydrazid der α -Oxo- γ,γ -dimethyl-adipinsäure (V) entstanden:



Dieses Ergebnis war zwar nach dem bisher als allgemeingültigerachteten Schema der „Diazo-Spaltung“ von Endiolen, wonach die Doppelbindung zwischen den beiden C—OH-Gruppen gespalten und einerseits eine freie Carboxyl-, andererseits eine Carbonsäure-arylhydrazid-Gruppe gebildet wird, zu erwarten¹⁵⁾; es steht aber im Widerspruch zu Befunden von W. MAYER und Mitarbb.¹⁶⁾, die bei der Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf *Dihydropyrogallol* (Formel II d ohne die beiden CH₃-Gruppen) eine Verbindung vom Schmp. 144—146° erhalten haben, die sie als das Phenylhydrazon der α -Oxo-adipinsäure



identifizierten. Wir können bisher keinen Grund für das vom „normalen“ Schema der Diazo-Spaltung abweichende Verhalten des Dihydropyrogallols angeben.

Bei der *Dehydrierung* des *aci*-Reduktions II d, zweckmäßig mit *p*-Benzochinon, entsteht das 5,5-Dimethyl-cyclohexan-trion-(1.2.3) bzw. sein Hydrat VI, das mit *o*-Phenylendiamin ein *Chinoxalin*-Derivat gibt. Frisch hergestellte Lösungen von VI

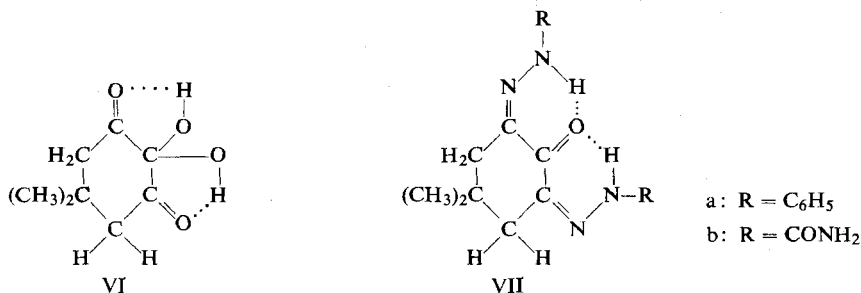
¹⁴⁾ B. EISTERT und F. HAUPTER, Chem. Ber. **91**, 2703 [1958].

¹⁵⁾ H. OHLE und H. ERLBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 534 [1935]; R. WEIDENHAGEN, ebenda **72**, 2010 [1939]; B. EISTERT und H. MUNDER, Chem. Ber. **88**, 226 [1955].

¹⁶⁾ W. MAYER, R. BACHMANN und F. KRAUS, Chem. Ber. **88**, 316 [1955].

gaben mit FeCl_3 erwartungsgemäß keine Farbreaktion und reduzierten auch Tillmans-Reagenz nicht. Nach mehrtägigem Stehenlassen der Lösung von VI unter N_2 trat jedoch wieder Reduktionsvermögen auf, rascher beim Erwärmen, und man konnte aus der Lösung durch Zugabe von Kupfer(II)-acetat-Lösung wieder die Kupferkomplexverbindung des 2-Hydroxy-dimedons (weniger als die Hälfte der in der ursprünglichen „Verkochungs“-Lösung vorhandenen Menge II d) isolieren. Es war also „Redox-Disproportionierung“ des Triketon-hydrats erfolgt. Über diese Erscheinung werden wir später an größerem Versuchsmaterial berichten.

VI liefert mit Phenylhydrazin ein rotes *Bis-Phenylhydrazon* vom Schmp. 175° . In Analogie zu dem aus Mesoxal-dialdehyd und Phenylhydrazin entstehenden Bis-Phenylhydrazon, dessen Konstitution F. HENLE und G. SCHUPP¹⁷⁾ aufgeklärt haben, halten wir unser Produkt für das 1.3-Bis-Phenylhydrazon, dessen Bildung durch doppelte Chelatisierung gemäß Formel VII a begünstigt sein dürfte. Die Überführung in ein Tris-Phenylhydrazon gelang uns auch unter den von B. PECHERER und Mitarbb.¹⁸⁾ beim Cyclohexan-trion-(1.2.3) angewendeten Bedingungen nicht.



Das Bis-Phenylhydrazon VII a wird auch erhalten, wenn man überschüssiges Phenylhydrazin auf die wäßrige Lösung von 2-Hydroxy-dimedon (II d) einwirken läßt. Dabei wird also letzten Endes das *aci*-Redukton II d dehydriert und 1 Mol. Phenylhydrazin (zu Anilin und NH_3) hydriert.

In analoger Weise bildet sich mit Semicarbazid-hydrochlorid sowohl aus VI als auch aus II d (in letzterem Falle nur in der Wärme) ein gelbes Bis-Semicarbazon, dem Formel VII b zukommen dürfte. Über die aus II d und Semicarbazid bei Zimmertemperatur entstehenden Produkte berichten wir in anderem Zusammenhange.

Unsere Arbeiten wurden von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT durch Sachbeihilfen gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rh., danken wir für freundliche Hilfe, insbesondere für Chemikalien.

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1371 [1905].

¹⁸⁾ B. PECHERER, L. M. JAMPOLSKY und H. M. WUEST, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2587 [1948]; s. a. W. MAYER und Mitarbb. (Fußn. 16).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Nitro-dimedon (Iib) ¹⁹⁾: 30 g aus Essigester umkristallisiertes ²⁰⁾, fein gepulvertes *Dimedon* werden in 250–300 ccm Äther suspendiert. Man leitet unter Rühren einen kräftigen Strom *nitroser Gase* ein (aus 100 g Arsenik, 100 g konz. Salpetersäure und 50 ccm Wasser), wobei alles *Dimedon* in Lösung geht. Sobald die zunächst undurchsichtig dunkelbraune Lösung sich aufgehellt hat und eine Probe beim Versetzen mit verd. Natronlauge nicht mehr blau wird, d. h., die zunächst entstandene Isonitroso- zur Nitro-Verbindung oxydiert ist, unterbricht man die Gaseinleitung, engt die Lösung im Luftstrom auf ca. 60 ccm ein und vervollständigt die Kristallabscheidung durch Reiben und Kühlen, worauf man absaugt, mit wenig Äther wäscht und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 28–34 g fast farbloser, glänzender Blättchen vom Schmp. 100–102°.

2-Amino-dimedon-hydrochlorid (entspr. Iic): Man löst 8 g *Iib* in 200 ccm Methanol, fügt 0.2 g PtO₂ hinzu und hydriert in der Schüttelbirne bis zur Beendigung der H₂-Aufnahme (ca. 10 Std.). Dann gibt man sofort, bevor Luft hinzutritt, überschüssige konz. Salzsäure hinzu, engt i. Vak. ein und trocknet den Rückstand über Diphosphorpentoxyd. Ausb. 75–80 % d. Th. Leicht rosa gefärbte Kriställchen vom Zers.-P. 170°, deren wäßr. Lösung sofort Tillmans-Reagenz und Jodlösung entfärbt.

2-Diazo-dimedon (I): Zu einer wäßrigen, überschüss. Salzsäure enthaltenden Lösung von *Iic-Hydrochlorid* (hergestellt durch Hydrieren einer Suspension von 40 g feingepulvertem *Iib* in 200 ccm Wasser und 40 g konz. Salzsäure unter Zusatz von 0.9 g PtO₂ bis zum Verbrauch der theoret. erforderlichen Menge H₂ bei Zimmertemperatur und normalem Druck) läßt man bei 0° unter kräftigem Rühren allmählich die Lösung von 15 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser zutropfen, bis Kaliumjodid-Stärke-Papier soeben gebläut wird. Die Diazo-Verbindung, die sich bereits beim Zutropfen abzuscheiden beginnt, wird nach einigem Stehenlassen abgesaugt, über konz. Schwefelsäure getrocknet und aus Äthanol/Petroläther umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 106–108°; Ausb. ca. 50 % d. Th. (ber. auf 2-Nitro-dimedon). Das Diazo-anhydrid bleibt beim Kochen mit Salzsäure, Phosphorsäure oder Eisessig unverändert.

Wolffsche Umlagerung des 2-Diazo-dimedons mit Anilin zum 4.4-Dimethyl-cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-anilid: Man trägt 1.5 g *I* in 2–3 ccm siedendes Anilin portionsweise ein, wobei man jeweils die lebhaft N₂-Entwicklung abwartet, kühlt dann ab, versetzt mit überschüssiger verd. Salzsäure und verreibt das entstandene Öl mit etwas Äthanol, wobei es erstarrt. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 109°, löslich in Äther, Dioxan, Essigester, Methanol und Chloroform, schwerlöslich in Petroläther und Wasser. Mit FeCl₃ (in Methanol) beständige blaue Farbreaktion.

C₁₄H₁₇NO₂ (231.3) Ber. C 72.72 H 7.41 N 6.06 O 13.8

Gef. C 72.86 H 7.22 N 6.49 O 13.8

„Verkochen“ des 2-Diazo-dimedons mit Schwefelsäure und Bestimmung des entstandenen 2-Hydroxy-dimedons: Etwa 0.3 g *I* wurden in 1 ccm Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration im N₂-Strom allmählich erwärmt. Bei 130–140° entwickelte sich lebhaft Gas, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbte. Nach kurzem Erhitzen auf 150° wurde im N₂-Strom auf 0° abgekühlt, mit 15 ccm Wasser verdünnt, 10 ccm 0.1 *n* Jodlösung zugesetzt, mit Natronlauge vorsichtig der *pH*-Wert 6 eingestellt und das überschüss. Jod mit 0.1 *n* Thio-sulfatlösung zurücktitriert. Versuche mit 45-, 55-, 60- und 90-proz. Schwefelsäure gaben 16, 27, 28 bzw. 27 % d. Th. an *aci*-Redukton.

¹⁹⁾ Gegenüber der Vorschrift von P. HAAS (Fußn. 4) verbesserte Arbeitsweise.

²⁰⁾ T. VOITILA (FJÄDER), Dissertat. Helsinki 1937, S. 64.

„Verkochen“ des 2-Diazo-dimedons unter Zusatz von Kupferpulver in Wasser mit und ohne Zusatz von Säuren: 0.5–0.8 g feingepulvertes I wurden im schwachen N_2 -Strom in 40 bis 50 ccm dest. Wasser bzw. in den in der Tab. angegebenen Säuren auf 60° erwärmt, mit etwas Kupferpulver⁶⁾ versetzt und während der angegebenen Zeit weiter auf 60° erwärmt; dann wurde unter N_2 filtriert und mit 0.1 *n* Jodlösung titriert.

Ausbeute an *aci*-Redukton unter verschiedenen Bedingungen in % d. Th.

„Verkochungs“-Mittel	1 Stde.	Ausbeuten in % d. Th. nach		
		2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.
Wasser	14.8	26.9	37.5	40.5
0.1 <i>n</i> Schwefelsäure	51.1	75.5	83.5	84.8
1 <i>n</i> Schwefelsäure	13.9	18.9	26.8	34.7
0.1 <i>n</i> Essigsäure	32.8	—	36.0	—
0.1 <i>n</i> Salzsäure	10.0	—	7.0	—

Bei der Umsetzung von 0.25 g I in 20 ccm 0.1 *n* HCl unter den obigen Bedingungen entstand als Hauptprodukt 0.15 g 2-Chlor-dimedon (Schmp. und Misch-Schmp. 160–162°).

Beim „Verkochen“ von 1 g I in 10 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter den gleichen Bedingungen fiel in einem Falle ein in Wasser schwerlösliches Nebenprodukt (170 mg) aus, das aus Benzol/Cyclohexan-Gemisch (1:1) in farblosen Nadeln vom Schmp. 148–152° kristallisierte und in verd. Natriumcarbonat-Lösung löslich war. Das Produkt wurde vorerst nicht näher untersucht.

Isolierung des 2-Hydroxy-dimedons

a) aus der durch Kupferpulver katalysierten „Verkochung“: 0.8 g I wurden im schwachen N_2 -Strom in 15 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter Zusatz von etwas Kupferpulver 3–4 Stdn. auf 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen im N_2 -Strom wurde das Filtrat mit 2 *n* NaOH auf p_H 5–6 gebracht und mit konz. wäbr. Kupfer(II)-acetat-Lösung versetzt. Der sofort ausfallende flockige graubraune Niederschlag wurde auf der Zentrifuge zunächst mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen, bis dieses farblos ablief, schließlich 10 Min. mit einem Gemisch aus Alkohol und Aceton unter Rückfluß ausgekocht, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Er war dann mausgrau und hinreichend rein.

Zur Freisetzung des 2-Hydroxy-dimedons wurde der feingepulverte Kupferkomplex in 15 ccm Wasser unter Zusatz von 2–3 Tropfen Eisessig suspendiert (zur Erleichterung der Benetzung kann man etwas Aceton zusetzen), worauf man bei 60–70° einen mit N_2 verdünnten Strom von Schwefelwasserstoff, der durch eine mit Natronlauge (die dabei zunächst in NaSH umgewandelt wurde) beschickte Waschflasche geleitet wurde, einleitete. Nach ca. 2 Stdn. wurde das ausgefallene Kupfersulfid abgesaugt und das fast farblose Filtrat i. Vak. im schwachen N_2 -Strom eingedampft. Die erhaltene Kristallmasse wurde im Exsikkator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 0.3–0.5 g farblose Nadeln vom Schmp. 118–119°. Durch Sublimieren bei Wasserbad-Temperatur und 12–13 Torr erhielt man schneeweiße Schüppchen vom Schmp. 119–120°.

$C_8H_{12}O_3$ (156.2) Ber. C 61.50 H 7.74 Gef. C 61.28 H 7.98

Die Kristalle zerflossen an der Luft im Verlauf weniger Stunden; unter N_2 waren sie etwas länger beständig.

b) *direkt aus der kupfer-katalysierten „Verkochung“ in Wasser*: 0.8 g 2-Diazo-dimедон wurden im schwachen N_2 -Strom in 50 ccm dest. Wasser bei 60° mit etwas Kupferpulver versetzt und 3–4 Stdn. auf 60° gehalten, bis die Gas-Entwicklung beendet war. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. bei höchstens 40° zur Trockne eingedunstet, worauf man den Rückstand mehrmals aus Cyclohexan umkristallisierte. Ausb. ca. 0.2 g 2-Hydroxy-dimедон vom Schmp. 118°.

Das 2-Hydroxy-dimедон gibt mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung eine rein-blaue, rasch verlassende Farbreaktion. Bei Zusatz von einigen Tropfen Pyridin oder Natriumacetat-Lösung ist die blaue Farbe länger beständig. Beim Versetzen der pyridinhaltigen methanol. Lösung von 2-Hydroxy-dimедон mit Titan(III)-chlorid-Lösung und Schütteln mit Luft entsteht ein orangefarbener Niederschlag.

0.0172 g des frisch hergestellten und sublimierten *aci*-Reduktions wurden, in 10 ccm luftfreiem dest. Wasser gelöst, mit 5 ccm 0.1 *n* Jodlösung versetzt. Nach Zugabe von etwas Stärkelösung wurde mit Thiosulfat zurücktitriert. Es wurden 2.20 ccm der Jodlösung verbraucht (für 100 % Endiol ber. 2.20 ccm).

2-Hydroxy-dimедон-hydrochlorid: Eine Suspension von 2 g der feingepulverten Kupferkomplexverbindung in 40 ccm Wasser wurde mit verd. Salzsäure schwach angesäuert. Man leitete bei ca. 70° einen mit N_2 verdünnten Strom von Schwefelwasserstoff ein, filtrierte nach etwa 4 Stdn. und dampfte das gelbliche Filtrat i. Vak. im N_2 -Strom zur Trockne. Es hinterließen 1.36 g gelbliche Kristalle, die in Wasser, Alkoholen und Aceton leicht, in Äther praktisch unlöslich waren. Nach Waschen mit absol. Äther waren sie farblos; Zers.-P. im zugeschmolzenen Röhrchen 132°. An der Luft erfolgte rasch Zersetzung.

$C_8H_{12}O_3 \cdot HCl$ (192.6) Ber. C 49.89 H 6.81 Cl 18.42 Gef. C 50.37 H 6.99 Cl 17.90

Das Hydrochlorid entsteht auch beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absol.-ätherische Lösung von frisch hergestelltem II d.

Saures Natriumsalz des 2-Hydroxy-dimедons: Zur Lösung von 0.377 g frisch hergestelltem II d-Hydrochlorid in 2 ccm Methanol gab man unter Eiskühlung die Lösung von 0.13 g Natriummethylat in 1.5 ccm absol. Methanol. Es fielen sofort blaßgelbe Blättchen aus, die mit wenig Methanol und viel absol. Äther gewaschen wurden. Ausb. ca. 0.29 g, Zers.-P. 182–183°.

$NaC_8H_{11}O_3 \cdot C_8H_{12}O_3 \cdot H_2O$ (352.3) Ber. C 54.44 H 7.10 Na 6.54
Gef. C 53.91 H 6.81 Na 6.75

Das Salz wurde beim Stehenlassen an der Luft allmählich schmierig.

Der reine Kupferkomplex von II d wurde durch Versetzen einer Lösung von 0.125 g frisch sublimiertem II d in wenig Wasser mit der Lösung von 0.155 g Kupfer(II)-acetat (1 H_2O) gewonnen. Ausb. 0.134 g. Die taubengraue, feinkristalline Verbindung ist in allen üblichen Solvenzien unlöslich und zeigt keinen Schmp.; ab 260° zersetzt sie sich allmählich unter Braunfärbung. Beim Erwärmen ihrer Suspension in Pyridin bildet sich bei etwa 90° ein prächtiger Kupfer-Spiegel.

$(C_8H_{10}CuO_3)_x$ (435.5)_x Ber. C 44.13 H 4.63 Cu 29.9 O 22.1
Gef. C 44.13 H 4.78 Cu 28.6 O 22.6

Aus Dihydro-pyrogallol¹³⁾ wurde eine analoge 1:1-Kupferkomplexverbindung erhalten:

$(C_6H_6CuO_3)_x$ (379.3)_x Ber. C 38.00 H 3.19 Cu 33.5 Gef. C 38.26 H 3.16 Cu 33.04

2-Acetoxy-dimедон (IIe): a) Die Lösung von 1 g I in 15 ccm Eisessig wurde im schwachen N_2 -Strom nach Zugabe von etwas Kupferpulver⁶⁾ bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung auf 85° erwärmt (1–2 Stdn.); erforderlichenfalls wurde gelegentlich etwas weiteres Kupfer-

pulver zugesetzt. Die durch gebildetes Kupfer(II)-acetat grün gewordene Lösung wurde über Kaliumhydroxyd und konz. Schwefelsäure im Exsikkator eingedunstet. Den Rückstand kochte man 3–4 mal mit je 10–15 ccm Benzol aus, verdampfte das Benzol und kristallisierte dann aus Benzol/Cyclohexan-Gemisch unter Zusatz von etwas Kohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. 160–162°, leicht löslich in verd. Natriumcarbonat-Lösung. Die methanol. Lösung gab mit FeCl_3 erst beim Abstumpfen mit Natriumacetat eine rasch verblassende rotbraune Farbreaktion.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198.2) Ber. C 60.58 H 7.12 O 32.4 Gef. C 60.35 H 7.28 O 32.4

b) Die Lösung von 0.3 g *IId* in 0.6 ccm Pyridin erwärmte man $\frac{1}{2}$ Stde. mit 0.3 ccm *Acetanhydrid* im siedenden Wasserbad, kochte dann zur Zerstörung überschüssigen Acetanhydrids kurz mit Methanol auf und dunstete im Exsikkator über konz. Schwefelsäure ein. Der ölige Rückstand erstarrte beim Verreiben mit Äther. Aus Benzol/Cyclohexan-Gemisch farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 161°.

2-Hydroxy-dimedon-1-methyläther (1-Methoxy-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)): Beim Versetzen einer äther. Lösung von 110 mg frisch sublimiertem *2-Hydroxy-dimedon* mit überschüssiger äther. *Diazomethan*-Lösung erfolgte N_2 -Entwicklung, die nach Zugabe von etwas Methanol lebhafter wurde. Nach 10 Stdn. wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der ölige Rückstand mit Cyclohexan verrieben. Farblose Kristalle vom Schmp. 71°, deren methanol. Lösung mit FeCl_3 eine beständige blaue Farbreaktion gab, aber Tillmans-Reagenz nicht entfärbte.

„*Mono-Anil*“ des 2-Hydroxy-dimedons (*1-Anilino-2-hydroxy-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3)*): 0.5 g 2-Hydroxy-dimedon und 0.4 g Anilin-hydrochlorid wurden in 0.7 g Anilin auf dem Wasserbad 30 Min. erwärmt. Dann wurde das ölige Gemisch mit überschüssiger verd. Salzsäure verrieben. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schwach grünliche Nadeln vom Schmp. 164–165°, die sich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht, in Butanol und Wasser schwer lösten. Die methanol. Lösung gab eine beständige blaue Farbreaktion mit FeCl_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (231.3) Ber. C 72.72 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.38 H 7.60 N 6.40

„*Diazo-Spaltung*“ des 2-Hydroxy-dimedons: Zu einer schwefelsauren Lösung von *IId*, die durch 3 stdg. „Verkochen“ von 1 g *I* mit 15 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter Zusatz von etwas Kupferpulver bei 60°, Filtrieren und Abkühlen auf 0° hergestellt worden war, gab man allmählich eine auf 0–5° abgekühlte Lösung von *Benzoldiazoniumchlorid*, die man durch Diazotieren von 1 g Anilin-hydrochlorid in 6 ccm 12-proz. Salzsäure mit einer konz. Lösung von 0.7 g Natriumnitrit bereitet hatte. Die gelbe Lösung schied nach einiger Zeit ein gelbes Öl ab, das im Eisschrank größtenteils erstarrte. Die auf Ton abgepressten Kristalle wurden aus Benzol/Cyclohexan-Gemisch unter Zusatz von etwas Kohle umkristallisiert. Farblose Stäbchen vom Schmp. 102–104°, die an der Luft gelblich wurden. Das α -Oxo- γ - γ -dimethyl-adipinsäure-monophenylhydrazid (V) löste sich leicht in Natriumhydrogencarbonat-Lösung; die wäßr. Lösung zeigte ein p_{H} von ca. 4. Beim Erhitzen mit 50-proz. Kalilauge oder 60-proz. Schwefelsäure trat keine Gas-Entwicklung ein.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.48 H 6.44 N 10.08

56.7 mg der Verbindung verbrauchten bei der alkalimetrischen Titration 2.19 ccm 0.1 *n* NaOH (für 1 COOH-Gruppe ber. 2.03 ccm).

Durch 15 Min. langes Erhitzen von 0.2 g V mit 0.5 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Eisessig zum Sieden, Abkühlen und Verreiben mit Wasser wurden 0.2 g des *Phenylhydrazons* des α -Oxo- γ - γ -dimethyl-adipinsäure-monophenylhydrazids erhalten; aus verd. Methanol braun-

gelbe Rhomben vom Schmp. 190—192°, die sich leicht in Natriumhydrogencarbonat-Lösung lösten und deren wäßrige Lösung schwach sauer reagierte.

$C_{20}H_{24}N_4O_3$ (368.4) Ber. C 65.20 H 6.56 N 15.21 Gef. C 65.22 H 6.50 N 15.01

5,5-Dimethyl-cyclohexan-trion-(1.2.3)-hydrat (VI): Zu einer schwefelsauren Lösung von *IId*, die durch „Verkochen“ von 1 g *I* in 60 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter Zusatz von etwas Kupferpulver bei 60° im schwachen N_2 -Strom in $3\frac{1}{2}$ Stdn. hergestellt worden war, gab man nach dem Filtrieren und Kühlen auf ca. 10° allmählich unter Schütteln 1.3 g feingepulvertes *p*-Benzochinon (2 Moll., ber. auf den durch Jod-Titration bestimmten Endiol-Gehalt).

Nach einigen Minuten wurde das ausgefallene Chinhydron abgesaugt und die gelbe Lösung zur Entfernung überschüss. Chinons und von Nebenprodukten mehrmals ausgeäthert. Die wäßr. Schicht, die Tillmans-Reagenz nicht mehr reduzierte, wurde i. Vak. bei ca. 40° eingeeengt und dann im Exsikkator über Diphosphorpentoxyd eingedunstet. Dabeischieden sich aus dem (Schwefelsäure enthaltenden) Öl farblose Kristalle aus, die nach dem Abpressen auf Ton aus Benzol/Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert wurden. Farblose Kristalle vom Schmp. 84—86°.

$C_8H_{10}O_3 \cdot H_2O$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 O 37.17 Gef. C 55.87 H 7.07 O 37.04

Beim Erwärmen einer Probe der Verbindung mit *o*-Phenylendiamin in Wasser fiel ein grünbraunes *Chinoxalin*-Derivat vom Schmp. 129—131° aus.

Bis-Phenylhydrazon des 5,5-Dimethyl-cyclohexan-trions-(1.2.3): a) Die wie oben hergestellte schwefelsaure Lösung von *VI* wurde nach dem Ausäthern mit der Lösung von 1.6 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Eisessig versetzt; nach mehrstdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur oder nach 15 Min. langem Erhitzen auf dem Wasserbad fiel ein rotes Produkt aus, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol feine rote Nadelchen vom Schmp. 175° (Sintern ab 155°) bildete. Die methanol. Lösung gab keine Farbreaktion mit $FeCl_3$ und reduzierte Tillmans-Reagenz nicht. Ausb. ca. 40 % d. Th.

b) Zu einer schwefelsauren Lösung von *IId*, die durch „Verkochen“ von 1 g *I* mit 30 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter Zusatz von Kupferpulver bei 60° im N_2 -Strom in 3 Stdn. bereitet worden war, wurde nach dem Abkühlen und Filtrieren bei Zimmertemperatur die Lösung von 1.6 g *Phenylhydrazin* (3 Moll.) in 10 ccm Eisessig gegeben. Aus der roten Lösung fiel alsbald ein roter Niederschlag aus. Ausb. 71 % d. Th., Roh-Schmp. 140—150°. Aus Methanol feine rote Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 175° (Sintern ab 155°).

Das gleiche Produkt entstand auch (in 61 % Ausb.), wenn das Gemisch 10—15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt wurde.

$C_{20}H_{22}N_4O$ (334.4) Ber. C 71.83 H 6.64 N 16.75 Gef. C 72.02 H 6.88 N 16.59

Beim 3stdg. Erhitzen von 0.2 g des Bis-Phenylhydrazons mit 2 g *Phenylhydrazin* auf 160—170°, Abkühlen und Versetzen mit 25 ccm 40-proz. Äthanol wurde ein schwarzrotes Öl erhalten, das sich nicht zum Kristallisieren bringen ließ. Auch bei niedrigeren Temperaturen (130—140°) oder bei Verwendung einer Lösung von 1 g *Phenylhydrazin* in 12 ccm Eisessig ließ sich kein Tris-Phenylhydrazin isolieren; im letztgenannten Falle wurde stark verunreinigter Ausgangsstoff zurückgewonnen.

Bis-Semicarbazon des 5,5-Dimethyl-cyclohexan-trions-(1.2.3): Die schwefelsaure Lösung von *VI*, die, wie oben angegeben, durch „Verkochen“ von 1 g *I* mit 30 ccm 0.1 *n* H_2SO_4 unter Kupfer-Zusatz und nachfolgendes Dehydrieren mit *p*-Benzochinon hergestellt war, wurde nach dem Absaugen des Chinhydrons und Ausäthern mit einer Lösung von 2.5 g *Semicarbazid-hydrochlorid* (3 Moll.) in überschüss. Natriumacetat-Lösung versetzt und 10 bis 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der grünen Lösung fiel ein gelber Niederschlag

aus, der nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 25–36 % d. Th. Die Rohprodukte zersetzen sich bei 140–150°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser erhielt man schwach gelbe Stäbchen vom Zers.-P. 251°. Das Bis-Semicarbazon gab keine Farbreaktion mit FeCl_3 und reduzierte Tillmans-Reagenz nicht.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_3$ (268.3) Ber. H 6.0 N 31.33 Gef. H 5.8 N 31.88

Das gleiche Produkt wurde erhalten, wenn die „Verkochungs“-Lösung unmittelbar (ohne Dehydrieren mit Benzochinon) mit Semicarbazid auf dem Wasserbad erwärmt wurde.

WILHELM TREIBS, HANS-JOACHIM NEUPERT¹⁾ und JOACHIM HIEBSCH²⁾

Über bi- und polycyclische Azulene, XXXVII³⁾

Synthesen und Eigenschaften von Azulen-aldehyden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. September 1958)

Azulen-aldehyde-(1) bzw. -(3) lassen sich nach dem Verfahren von VILSMEIER darstellen. Sie sind reaktionsträger als aromatische Aldehyde. Die Aldehydgruppe läßt sich durch Reduktion nach HUANG-MINLON in die Methylgruppe überführen. Die dabei eintretenden spektralen Verschiebungen werden diskutiert. An einigen Beispielen wird bewiesen, daß die Aldehydgruppe in 1- bzw. 3-Stellung eingetreten ist.

Nach unserer Veröffentlichung über die Darstellung von Azulen-aldehyden und -nitrilen⁴⁾, die K. HAFNER und C. BERNHARD⁵⁾ zur Mitteilung eigener Ergebnisse über das gleiche Problem veranlaßte, berichten wir nunmehr eingehend über die Darstellung, Eigenschaften und die Reduktion einiger Azulen-aldehyde.

Vor unserer Veröffentlichung⁴⁾ waren nur folgende Azulen-aldehyde bekannt: Das natürlich vorkommende Lactarviolon (4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-aldehyd-(1))⁶⁾, der 4,8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) von H. ARNOLD und K. PAHLS⁷⁾ und der 4-Methyl-7-isopropyl-azulen-aldehyd-(1), den W. TREIBS⁸⁾ neuerdings durch Oxydation von Guajazulen mittels Seliendioxys erhielt. Von W. H. STAFFORD und D. H. REID⁹⁾ ist der Guajazulen-aldehyd-(3) ohne nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften erwähnt.

Die Azulen-aldehyde verdienen auf Grund ihrer spektralen Eigenschaften, ihres Reaktionsvermögens im Vergleich mit anderen Klassen von Aldehyden, insbesondere von aromatischen und heterocyclischen, möglicher pharmakologischer und bakterio-

^{1,2)} Aus den Dissertatt. Univ. Leipzig 1958.

³⁾ XXXV. Mittell.: E.-J. POPPE und W. TREIBS, *Naturwissenschaften* **45**, 517 [1958]. XXXVI. Mittell.: G. BACH, E.-J. POPPE und W. TREIBS, *Naturwissenschaften* **45**, 517 [1958].

⁴⁾ W. TREIBS, J. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, *Naturwissenschaften* **44**, 352 [1957].

⁵⁾ *Angew. Chem.* **69**, 533 [1957].

⁶⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 333 [1935].

⁷⁾ *Chem. Ber.* **87**, 257 [1954]. ⁸⁾ *Chem. Ber.* **90**, 761 [1957]. ⁹⁾ *Chem. and Ind.* **1954**, 277.