

## WILHELM TREIBS

Über bi- und polycyclische Azulene, XL<sup>1)</sup>**Azulenglyoxylsäuren und Azulencarbonsäuren,  
ihre Darstellung und Reduktion mit Lithiumalanat**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 24. Mai 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag zugeeignet*

Azulen-1(bzw. 3)-glyoxylsäuren und -carbonsäuren wurden aus Azulen und Oxalylbromid ohne Katalysatoren dargestellt. Die Reduktion von Azulen-monocarbonsäuren, -glyoxylsäuren und -dicarbonsäuren wurde untersucht. Die optischen Eigenschaften der erhaltenen Azulenderivate werden diskutiert.

A. DIE CARBOBROMIERUNG VON AZULENEN  
(mit HARRY ORTMANN)

Wie in einer Kurzmitteilung<sup>2)</sup> angegeben, können bei der Einwirkung von Oxalylbromid auf geeignete organische Verbindungen ohne Zusatz von Katalysatoren, je nach der Elektronenverteilung und den Reaktionsbedingungen, Glyoxylsäuren, Carbonsäuren,  $\alpha$ -Diketone oder Ketone entstehen. In der XXXVIII. Mitteilung<sup>3)</sup> beschrieben wir die Synthese von 1(bzw. 3)-Azulennitrilen, die sich jedoch nicht zu Carbonsäuren verseifen ließen, in der XXXIX. Mitteilung<sup>1)</sup> die Carboxychlorierung von Azulen mit Phosgen, die zu 1(bzw. 3)-Carbonsäuren und zu deren Derivaten führte. Carbobromierung und Carboxychlorierung sind gleich gut zur präparativen Darstellung von Azulen-1(bzw. 3)-carbonsäuren geeignet.

Die *Carbobromierung* erfolgt bei Azulenen bereits bei Raumtemperatur und meist augenblicklich. Durch Hydrolyse der Reaktionsprodukte werden Carbonsäuren bzw. Glyoxylsäuren (Ausnahme Guajazulen), durch Alkoholyse Ester, mit Aminen Amide erhalten.

Unsubstituiertes Azulen setzt sich in absol. Äther mit Oxalylbromid zu *Azulen-glyoxylsäure-(1)* (I) um. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff wird hauptsächlich *Azulen-carbonsäure-(1)* (II) erhalten.

Isoguajazulen gibt in Äther bei  $-20^\circ$  fast ausschließlich *Isoguajazulen-glyoxylsäure-(1)* (III), bei Raumtemperatur ein Gemisch etwa gleicher Teile von III und von *Isoguajazulen-carbonsäure-(1)* (IV) und in siedendem Tetrachlorkohlenstoff überwiegend IV.

Setzt man ein Gemisch von viel Guajazulen mit wenig Isoguajazulen, wie es durch Dehydrierung von Proguajazulen (Sesquiterpenen), vor allem tricyclischen, bei höheren Temperaturen oft erhalten wird, mit Oxalylbromid in Äther um und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser, dann bleibt Guajazulen scheinbar un-

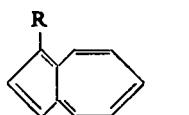
<sup>1)</sup> XXXIX. Mitteil.: W. TREIBS, H.-J. NEUPERT und J. HIEBSCH, Chem. Ber. 92, 1216 [1959].

<sup>2)</sup> Naturwissenschaften 45, 85 [1958]. <sup>3)</sup> Chem. Ber. 92, 606 [1959].

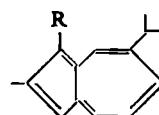
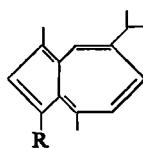
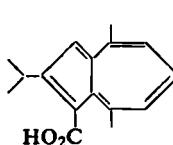
angegriffen, während Isoguajazulen in die Säuren III und IV übergeführt wird. Unterwirft man dagegen das gleiche Reaktionsgemisch der Alkoholyse, so läßt sich durch Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neben den Estern von III und IV ein Guajazulen-carbonsäureester als blaues Öl (Trinitrobenzolat vom Schmp.  $130-132^\circ$ ) abtrennen. Verseift man den Ester, so decarboxyliert die Salzlösung an der Luft oder schneller beim Einleiten von Kohlensäure, und man erhält sehr reines Guajazulen. Man kann die Carbobromierung in diesen Fällen also zur Reindarstellung des Guajazulens verwenden. Ebenso kann man durch Erhitzen der Säuren III und IV sehr reines Isoguajazulen erhalten.

Wir nahmen zunächst auf Grund dieser großen Unbeständigkeit an, daß Guajazulen-carbonsäure-(2) entstanden sei<sup>2)</sup>, doch bewiesen die Spektren und die Reduktion mit Lithiummalanat (siehe unten), daß sich in normaler elektrophiler Substitution der Ester der *Guajazulen-carbonsäure-(3)* (V) gebildet hatte, den wir später auch durch Carboxychlorierung<sup>1)</sup> gewinnen konnten. Die Unbeständigkeit der freien Säure dürfte sterischer Natur und in erster Linie durch die benachbarte Methylgruppe des 7-Ringes verursacht sein.

*Vetivazulen* setzte sich im Gegensatz zum ähnlich gebauten reaktionsfreudigen Isoguajazulen mit Oxalylbromid nur sehr langsam um, da sowohl die Isopropylgruppe in 2-Stellung, wie auch die beiden Methylgruppen in 4- und 8-Stellung eine sehr starke sterische Hinderung verursachten. Durch Methanolysen des Reaktionsproduktes wurde der Ester der *Vetivazulen-carbonsäure-(1)* (VI) erhalten. Die freie Säure decarboxyliert spontan aus dem gleichen Grunde wie V.



I, II

I u. III: R = CO<sub>2</sub>H  
II u. IV: R = CO<sub>2</sub>HV: R = CO<sub>2</sub>R', XI: R = CH<sub>2</sub>OH

VI

Durch die erhöhte Konjugation sind die *Absorptionsmaxima* im Sichtbaren der Glyoxylsäuren I ( $532 \text{ m}\mu$ ) und III ( $513 \text{ m}\mu$ ) gegenüber denjenigen der entsprechenden Carbonsäuren II ( $542 \text{ m}\mu$ ) und IV ( $523 \text{ m}\mu$ ) um  $10 \text{ m}\mu$  hypsochrom verschoben.

#### B. DIE REDUKTION VON AZULENCARBONSÄUREN MIT LITHIUMALANAT (mit ROLF SCHLIMPER<sup>4)</sup> und CLAUS LINDIG<sup>4)</sup>)

##### I. Monocarbonsäuren (mit C. LINDIG)

Die Reduktion der Azulen-carbonsäure-(6) mit Lithiummalanat zum 6-Hydroxymethylazulen ist ohne nähere Angaben der präparativen Ausführung von PL. A. PLATTNER, A.

<sup>4)</sup> Diplomarbeiten Univ. Leipzig 1959.

FÜRST und C. R. SOMERVILLE<sup>5)</sup> angegeben worden. H. ARNOLD und K. PAALS<sup>6)</sup> gelang mittels des gleichen Reagenzies die Reduktion des symmetrischen 4.8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6) esters bei  $-60^\circ$ , nicht aber einiger anderer Azulencarbonsäureester, die zu höhermolekularen Produkten führten, welche Vorzugsstellung er auf die Symmetrie der erstenen Säure zurückführte. W. TREIBS<sup>7)</sup> berichtete 1953 in Hamburg über die Lithiumalanat-Reduktion der Carbonsäureester des 1.2-Benzazulens, 1.8-Trimethylen-azulens und des 1.8-Trimethylen-1.2-benzazulens zu den entsprechenden Hydroxymethylazulenen. In neuerer Zeit reduzierte C. BERNHARD<sup>8)</sup> 1(bzw. 3)-Azulenaldehyde zu den sehr instabilen 1(bzw. 3)-Hydroxymethylazulenen.

Bei den verschiedenen Azulencarbonsäuren war, je nach der Besetzungsstelle der Carboxylgruppe am Azulenrest, ganz verschiedene Reduktionsbereitschaft zu erwarten. Wir untersuchten die Reduktion von 1-, von 2-, von 5- und von 6-Azulen-carbonsäureestern sowie diejenige der tricyclischen 1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6), die sämtlich durch Ringerweiterung nach Buchner dargestellt wurden.

Die sehr stabile *Hydrinden-carbonsäure-(2)* vom Schmp.  $220^\circ$  (Zers.) gewannen wir durch Carbobromierung des Hydrindens mittels Oxalylbromids nach W. TREIBS und H. ORTMANN<sup>1)</sup> in sehr guter Ausbeute<sup>9)</sup>. An ihrem Methylester führten wir die Ringerweiterung mit Diazomethan durch und dehydrierten das Reaktionsprodukt mit Chloranil oder Schwefel zum Ester der *Azulen-carbonsäure-(2)*.

Das Gemisch der Azulen-carbonsäuren-(5) und -(6) gewannen wir wie üblich nach BUCHNER aus Hydrinden und Diazoessigester und folgende Chloranildehydrierung. Die Trennung erfolgte sehr bequem durch portionsweises Ausschütteln der ätherischen Lösungen des Säuregemisches mit Natriumcarbonatlösung, wobei zunächst die 6-Carbonsäure, dann die 5-Carbonsäure als Salz gelöst wurden.

Alle untersuchten Säuren konnten mittels Lithiumalanats zu den entsprechenden Hydroxymethylazulenen reduziert werden, wenn man die Reduktionsbedingungen auf die sehr verschiedene Empfindlichkeit dieser Alkohole abstimmte. Die relative Unbeständigkeit verhinderte bisher auch die Darstellung von Pikraten und von funktionellen Derivaten.

Aus Azulen-carbonsäure-(1)-methylester wurde das recht instabile *1-Hydroxy-methyl-azulen* (VII) (blaue Blättchen) nur dann erhalten, wenn bei allen Operationen seine große Säureempfindlichkeit berücksichtigt wurde. Sein Spektrum stimmt mit den Angaben der gleichen, von K. HAFNER<sup>8)</sup> auf anderem Wege erhaltenen Verbindung überein (siehe unten).

Der Methylester der Azulen-carbonsäure-(2) ließ sich ohne jede Schwierigkeit zum beständigen *2-Hydroxymethyl-azulen* (VIII) reduzieren.

Aus dem Methylester der Azulen-carbonsäure-(5) entstand in unbefriedigender Ausbeute das *5-Hydroxymethyl-azulen* (IX), aus Azulen-carbonsäure-(6) in etwas besserer das *6-Hydroxymethyl-azulen* (X).

Der Methylester der Guajazulen-carbonsäure-(3) ( $V, R' = \text{CH}_3$ ) wurde mit Lithiumalanat zu dem sehr unbeständigen *3-Hydroxymethyl-guajazulen* (XI) (S. 2153), einem

5) Vgl. M. GORDON, Chem. Reviews 50, 170 (unpublished results) [1952].

6) Chem. Ber. 87, 257 [1954].

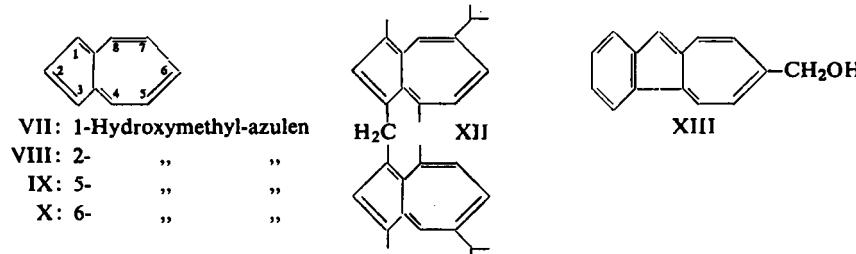
7) Angew. Chem. 65, 542 [1953].

8) Nach K. HAFNER, Angew. Chem. 70, 419 [1958].

9) Vgl. auch W. H. PERKIN und G. REVAY, J. chem. Soc. [London] 65, 232 [1894].

blauen Öl, reduziert, das sich beim Aufbewahren, unter Abspaltung von Formaldehyd, in das beständige, schön kristallisierte *Di-guajazulenyl-(3)-methan* (XII) umwandelte, das von uns auch aus Guajazulen und Formaldehyd erhalten werden konnte. Wie bereits früher wiederholt angeführt, verhalten sich die Azulene hier analog zu den Phenolen bei der Bakelitbildung. Sind C-1 und -3 am Azulenmolekül unsubstituiert, dann können sie in analoge Polykondensate, die jedoch nur kettenförmig, nicht dreidimensional sind, übergeführt werden.

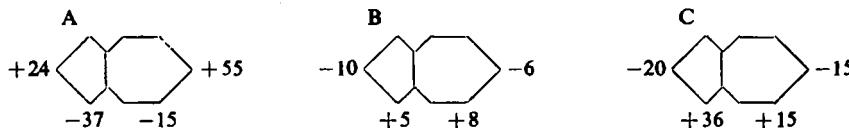
1,2-Benzazulen-carbonsäure-(6)<sup>10)</sup> ließ sich bei  $-15^\circ$  zum 6-Hydroxymethyl-1,2-benzazulen (XIII) reduzieren.



Tab. 1. Hauptabsorptionsbanden (in  $m\mu$ ) des sichtbaren Spektrums der Hydroxymethylazulene

Azulen	698	633	580
VII	704	637	585
VIII	677	617	570
IX	710	642	588
X	690	625	580
XI	—	—	622
XII	760	680	628
XIII	735	655	598

Vergleichsweise sind für die beschriebenen Monocarbonsäureester, die daraus erhaltenen Hydroxymethylazulene und die entsprechenden Methylazulene die Verschiebungen (in  $m\mu$ ) der Hauptbanden gegenüber dem Azulen an den Azulengerüsten A, B und C aufgetragen:



Während die Estergruppen als Substituenten 2. Ordnung durch ihre Konjugation mit dem Azulensystem entgegengesetzt der PLATTNERSchen Regel verschieben (A), erfolgten die Verschiebungen durch die Hydroxymethylgruppen nach Aufhebung der Konjugation durch die Reduktion im Sinne dieser Regel (B), aber schwächer als durch die Methylgruppen (C).

Durch den Vergleich der Absorptionsmaxima des Guajazulens, seines Esters V und dessen Reduktionsproduktes XI mit denen des 2- und 3-Methyl-guajazulens

<sup>10)</sup> W. TREIBS und A. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 572, 165 [1951].

(Tab. 2) konnte auch durch LINDIG<sup>4)</sup> die Lage der Estergruppe im Guajazulen-carbonsäureester V optisch geklärt werden.

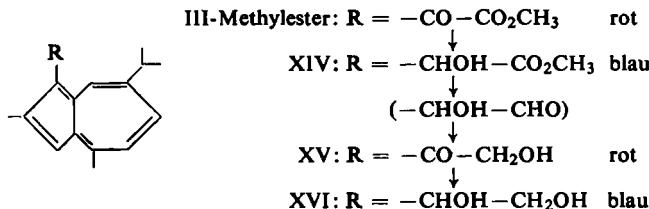
Tab. 2 Absorptionsmaxima von Guajazulen und Derivaten

	Guajazulen	V	XI	2-Methyl-	3-Methyl-
$\lambda_{\text{max}} (\mu\text{m})$	605	572	622	623	594
Verschiebung		-33	+17	+18	-11

Die Estergruppe in V verschiebt hypsochrom, die entsprechende Hydroxymethylgruppe in XI bathochrom. Beide können also nur an C-3 des Azulengerüstes stehen, was auch durch die gleiche Lage der Maxima von XI und von 3-Methyl-azulen bewiesen wird.

### II. $\alpha$ -Ketocarbonsäuren (mit R. SCHLIMPER)<sup>4)</sup>

Interessante Ergebnisse wurden bei der Reduktion der Azulen-glyoxylsäuren und ihrer Ester mit Lithiummalanat erhalten, die stufenweise durchgeführt werden konnte, wie am Beispiel des Methylesters der durch Carbobromierung dargestellten *roten Isoguajazulen-glyoxylsäure-(1)* (III) gezeigt werden soll. Da die Reduktionsfreudigkeit in der Reihenfolge Carbonyl > Ester > Säure abnimmt, war unter milden Bedingungen zunächst Angriff am Carbonyl zu erwarten. Tatsächlich erhielten wir bei der Einwirkung eines Unterschusses von LiAlH<sub>4</sub> auf den Methylester von III unter Kühlung mit Kohlensäureschnee/Methanol den *blauen Isoguajazulen-hydroxyessigsäure-(1)-methylester* (XIV). Verwandten wir etwas mehr Reduktionsmittel, dann entstand neben XIV als zweite Reduktionsstufe das *rote Isoguajazulenyl-(1)-hydroxymethylketon* (XV), dessen Ausbeute sich bei einem größeren Lithiummalanat-Überschuss auf



Kosten des Esters XIV vermehrte und das auch durch dessen vorsichtige Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> erhalten werden konnte. Das Hydroxyketon XV wurde schließlich zum *blauen Glykol* XVI als Endprodukt reduziert.

Tab. 3. Absorptionsspektren im Sichtbaren und IR-Spektren von Isoguajazulen-glyoxylsäure-(1) (III) und dessen Reduktionsprodukten XIV–XVI

	m $\mu$ ( $\epsilon$ )		Ketocarbonyl	Estercarbonyl cm $^{-1}$	Hydroxyl
III-Methylester	545(890)	513(895)	1618	1738	—
XIV	578(430)	562(435)	—	1733	3530
XV	545(500)	518(870)	1627	—	3435
XVI	600(380)	560(425)	—	—	3460

Die genannten Abwandlungen wurden durch die sichtbaren Absorptionsspektren und die IR-Spektren einwandfrei bewiesen (vgl. Tab. 3). Das Vorhandensein der

Konjugation in III und XV wird durch hypsochrome Verschiebung und starke Exaltation, das Verschwinden in XIV und XVI durch bathochrome Verschiebung und schwächere Exaltation angezeigt.

Im IR-Spektrum beweist das Auftreten und Verschwinden von Ketocarbonyl-, Estercarbonyl- und Hydroxylbanden den Verlauf der Reduktion.

Analoge spontane Umlagerungen von  $\alpha$ -Hydroxyaldehyden in die isomeren Hydroxyketone wurden bereits öfters festgestellt<sup>11)</sup>.

### III. Dicarbonsäuren (mit C. LINDIG<sup>4)</sup>)

Bei der sehr unterschiedlichen Elektronendichte an den einzelnen Besetzungsstellen des Azulengerüstes sind bei den verschiedenen Carbonsäuren erhebliche Abweichungen in der Reduktionsbereitschaft gegenüber Lithiumalanat zu erwarten, was durch dessen Einwirkung auf Dicarbonsäuren bestätigt werden konnte.

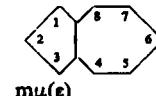
Durch Ringerweiterung von Hydrinden-carbonsäure-(2)-ester mit Diazoessigester und folgende Schwefel- oder Chloranildehydrierung wurde das Gemisch der Ester der *Azulen-dicarbonsäuren-(2.5)* und -(2.6) (XVII und XVIII) dargestellt, die durch eine sehr schwierige Trennung mittels Chromatographie und fraktionierter Kristallisation rein erhalten wurden. Ihre Zuordnung erfolgte auf Grund der Absorptionsspektren und der PLATTNERSchen Regel. XVII ist blau, XVIII grün.

Der Ester der *Azulen-dicarbonsäure-(1.2)* (XIX) wurde aus Hydrinden-dicarbonsäure-(1.2)-diester durch Ringerweiterung mittels Diazomethans und folgende Schwefeldehydrierung als sehr unbeständiges violettes Öl dargestellt. Die *Azulen-dicarbonsäure-(1.5)-* und -(1.7)-diester (XX und XXI) waren bereits von W. TREIBS und P. STOSS<sup>12)</sup> gewonnen worden.

Ein Vergleich der Lithiumalanat-Reduktion des Azulen-carbonsäure-(1)- und -(2)-esters ergab, daß ersterer schwerer reduzierbar ist als letzterer. Die Lithiumalanat-reduktion der 1.2-, 2.5- und 2.6-Dicarbonsäurediester gelang bisher nicht, da die Reduktionsprodukte sehr unbeständig sind.

Bei der Behandlung der 1.5- und 1.7-Dicarbonsäurediester XX und XXI erwies sich die Estergruppe in 1-Stellung als viel schwerer reduzierbar als die Estergruppen am 7-Ring; nur letztere wurden reduziert, auch wenn man mit einem Überschuß von LiAlH<sub>4</sub> arbeitete; auf diese Weise wurden die Ester XXII und XXIII erhalten.

Tab. 4. Hauptabsorptionsbanden im Sichtbaren der Azulendifcarbonsäure-diester und ihrer mit Lithiumalanat erhaltenen Reduktionsprodukte



XVII	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	705 (300)	638 (560)	589 (500)
XVIII	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	802 (235)	718 (525)	556 (520)
XIX	1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	— —	622 —	583 —
XX	1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	637 —	583 —	537 —
XXI	1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	636 —	583 —	537 —
XXII	1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>2</sub> OH	645 (150)	592 (425)	549 (495)
XXIII	1-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>2</sub> OH	625 (130)	575 (385)	538 (455)

11) z. B. J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 335, 247 [1904]; D. R. HUSTED und A. H. AHLBRECHT, J. Amer. chem. Soc. 74, 5422 [1952].

12) Liebigs Ann. Chem. 603, 147 [1957].

Die von PL. A. PLATTNER<sup>13)</sup> zuerst angegebene *Additivität der Spektralverschiebungen im Sichtbaren* beim Vorhandensein mehrerer Alkylgruppen am Azulenkern trifft auch für die Estergruppen zu. Der berechnete Wert beträgt z. B. für XVII 589, der gemessene 589, der berechnete für XVIII 559, der gemessene 556. Dagegen ist für XIX der berechnete Wert 567, der gefundene 583, welche Abweichung durch die Vicinalwirkung der beiden benachbarten Estergruppen in 1- und 2-Stellung zu erklären ist. Im *IR-Spektrum* der Dicarbonsäuren bzw. ihrer Ester findet keine Aufspaltung der charakteristischen CO-Bande bei 1700/cm statt. Andeutungen einer solchen Aufspaltung sind nur bei XIX vorhanden.

Über die Gewinnung von Diazulenyl-diketonen und -ketonen durch Carbobromierung wird demnächst berichtet werden.

Die Spektren wurden von den Herren Dipl.-Chem. M. SCHOLZ und R. BORSDORF mit dem Universal-Spektralphotometer Carl Zeiß, Jena, angefertigt. Die Werte weisen folgende Fehlergrenze auf: im sichtbaren Spektralbereich  $\pm 2 \text{ m}\mu$  in  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\pm 10$  Einheiten in  $\epsilon$ , im ultravioletten Spektralbereich  $\pm 2 \text{ m}\mu$  in  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\pm 1.5\%$  in  $\log \epsilon$ .

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Die Carbobromierung von Azulenen

*Azulen-glyoxylsäure-(I) (I):* 1 g *Azulen* in 50ccm absol. Äther wird unter Kühlung und Schütteln langsam mit der Lösung von 1.5g *Oxalylbromid* in 30ccm absol. Äther versetzt, wobei fast augenblicklich Farbumschlag von Blau nach Braun erfolgt. Nach 2stdg. Stehenlassen schüttelt man die Ätherlösung mit Eiswasser, dann mit Natriumcarbonatlösung aus. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich *I* sehr rein aus. Aus Petroläther/Äther gelbrote Kristalle vom Schmp. 165°: Ausb. 73% d. Th.

*Methylester:* Man setzt wie oben um, fügt zum Äther. Reaktionsprodukt 2ccm Methanol, destilliert nach 2 Std. den Äther ab und chromatographiert den Rückstand in einem Gemisch von Petroläther und Äther 2:1 über Aluminiumoxyd. Die scharf abgegrenzte rote Zone des Esters wird mit Äther eluiert. Der Rückstand erstarrt zu roten Kristallen vom Schmp. 72°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (214.2) Ber. C 72.89 H 4.71 Gef. C 72.66 H 4.84

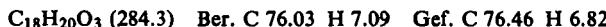
*Methylester der Azulen-carbonsäure-(II):* Zur siedenden Lösung von 1g *Azulen* in 30ccm Kohlenstofftetrachlorid läßt man die Lösung von 1.5g *Oxalylbromid* in 10ccm  $\text{CCl}_4$  tropfen, erhitzt unter Wasserausschluß 20 Min. zum Sieden, fügt 2ccm Methanol hinzu und verfährt weiter wie bei der Darstellung des I-Methylesters. Im Chromatogramm bilden sich 2 Zonen; die schneller wandernde ergibt beim Eluieren mit Äther den *Methylester von II* (Identifizierung durch Absorptionsspektrum im Sichtbaren<sup>1)</sup>), die langsamer wandernde den *Methylester von I* (Absorptionsspektrum).

*Isoguajazulen-glyoxylsäure-(I) (III):* 1g *Isoguajazulen* wird wie bei der Darstellung von I bei  $-20^\circ$  mit 1.5g *Oxalylbromid* versetzt. Aus der Natriumcarbonatlösung scheidet sich beim Ansäuern III kristallinisch aus; III bildet nach dreimaligem Umkristallisieren aus verd. Alkohol ziegelrote Nadeln vom Schmp. 128–130°. Ausb. 80% d. Th.

*Methylester:* 1g *Isoguajazulen* wird wie bei der Darstellung des I-Methylesters mit *Oxalylbromid* umgesetzt und weiterbehandelt. Der Methylester kristallisiert nach zweimaligem Um-

<sup>13)</sup> PL. A. PLATTNER, z. B. *Helv. chim. Acta* **24**, 283E [1941].

lösen aus Cyclohexan in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 72.4–73.5°. Man kann ihn auch durch Verestern von III mittels Diazomethans erhalten.



*Trinitrobenzolat des III-Methylesters:* Kupferrote Blättchen (aus Cyclohexan) vom Schmp. 121.5°.

*Isoguajazulen-carbonsäure-(1) (IV):* Die siedende Lösung von 1 g *Isoguajazulen* in 10 ccm trockenem  $\text{CCl}_4$  versetzt man tropfenweise mit der Lösung von 1.5 g *Oxalylbromid* in 10 ccm  $\text{CCl}_4$ , läßt 1 Stde. sieden, kühl ab, verdünnt mit Äther und schüttelt mit Natriumcarbonatlösung aus. Bei vorsichtigem Ansäuern der letzteren geht IV sehr rein mit violetter Farbe in darüber geschichteten Äther, während saure Verunreinigungen in der Natriumcarbonatlösung bleiben. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Ätherrückstandes violette Nadeln vom Schmp. 170–172°.



*Methylester:* Der aus IV und *Diazomethan* erhaltene Ester bildet nach Chromatographieren in Cyclohexan/Äther an Aluminiumoxyd ein zähes violettes Öl.

*Methylester der Guajazulen-carbonsäure-(3) (V, R' =  $\text{CH}_3$ ):* 5 g *Guajazulen* in 50 ccm absol. Äther werden unter Kühlung langsam mit 5 ccm *Oxalylbromid* in 20 ccm Äther und nach 1 stdg. Stehenlassen mit 5 ccm Methanol versetzt. Nach weiteren 2 Stdn. schüttelt man mit Eis und mit Carbonatlösung und chromatographiert den Ätherrückstand in Petroläther/Äther an Aluminiumoxyd, wobei etwa vorhandener *Isoguajazulenester* eine rascher wandernde rote Zone bildet. Das reine violette Eluat siedet bei 160°/5 Torr. Ausbeute aus reinem *Guajazulen* 70–80% d. Th.



*Methylester der Vetivazulen-carbonsäure-(1) (VI):* 5 g *Vetivazulen* werden genauso wie *Guajazulen* mit 5 ccm *Oxalylbromid* versetzt. Die Umsetzung erfolgt langsam. Nach 36 stdg. Aufbewahren tritt der Ester in Petroläther/Äther im Chromatogramm an Aluminiumoxyd als rote Zone in Erscheinung, die mit Äther eluiert wird. Der Ester ist eine rote zähe Flüssigkeit (visuelles Absorptionsspektrum<sup>1)</sup>).

## B. Die Reduktion von Azulencarbonsäuren mit Lithiummalanat

### I. Monocarbonsäuren

*I-Hydroxymethyl-azulen (VII):* 40 mg des *Methylesters* der nach W. TREIBS und P. STROSS<sup>12)</sup> dargestellten *Azulen-carbonsäure-(1)* vom Schmp. 56–57° wurden wie bei VIII (siehe unten) mit einem mehrfachen Überschuß von Lithiummalanat reduziert. Da der Alkohol außerordentlich säureempfindlich ist, wurde die äther. Lösung mit Wasser neutral gewaschen und der Ätherrückstand in Hexan/Äther (3:1) an Aluminiumoxyd (Akt. IV) chromatographiert. Blaue, sehr instabile Blättchen (Ausb. 11% d. Th.). Die Maxima des visuellen Spektrums stimmten völlig mit denen des gleichen Alkohols von HAFNER<sup>8)</sup> überein.

### 2-Hydroxymethyl-azulen (VIII)

a) *Hydrinden-carbonsäure-(2)-methylester:* Aus *Hydrinden* (1 Mol) und *Oxalylbromid* (1 Mol) auf dem Wasserbad (Abzug!) und Zusatz von Methanol oder nach PERKIN und REVAY<sup>9)</sup> und Verestern der Säure.

b) *Azulen-carbonsäure-(2)-methylester:* Zum im Metallbad auf 185° erhitzen Gemisch aus 30 g *Hydrinden-carbonsäure-(2)-methylester*, 10 ccm Octanol und einer Spatelspitze Natriumcarbonat ließ man innerhalb von 45 Min. 3.25 g *N-Nitroso-methylurethan* eintropfen, erhitze weitere 15 Min., versetze dann mit 800 mg Schwefel und erhitze noch 5 Min. auf 185°.

Aus der mit 100ccm Cyclohexan versetzten Reaktionslösung wurde der Azulenester mit 70-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und 4 mal in Cyclohexan/Äther (9:1) an Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert, wobei er als einheitliche blaue Zone wanderte. Der Ester (aus 2 Ansätzen 246 mg) bildet hellblaue glänzende Blättchen vom Schmp. 108 – 109°.

$C_{12}H_{10}O_2$  (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.50 H 5.72

c) *Die freie Säure* bildet nach Sublimieren bei 0.1 Torr nach 2 maligem Umkristallisieren aus Hexan/Äther grüne Nadeln vom Schmp. 218 – 220° (Zers.), wobei oberhalb von 150° Umlagerung in blaue sargdeckelförmige Kristalle erfolgt.

d) *2-Hydroxymethyl-azulen (VIII)*: Die Lösung von 186mg (1mMol) *Azulen-carbonsäure-(2)-methylester* in 30ccm absol. Äther wurde bei 0° mit äther. Lithiumalanatlösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Violett versetzt, wobei kein Komplex ausfiel. Nach 15 Min. wurde mit Eis versetzt und der Ätherrückstand mit Cyclohexan/Äther (9:1) an Aluminiumoxyd (Akt. IV) chromatographiert. Aus Cyclohexan glänzende violette Nadelchen (97mg, 61% d. Th.) vom Schmp. 115 – 116°.

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.39 H 6.41

*Trinitrobenzolat*: Aus Cyclohexan hellbraune verfilzte Nadelchen vom Schmp. 132 – 134°.

$C_{11}H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_6$  (371.3) Ber. N 11.32 Gef. N 11.27

*Trennung der Azulencarbonsäuren-(5) und -(6)*: Die Azulencarbonsäure-(5)- und -(6)-äthylester wurden durch Ringerweiterung von Hydrinden mit Diazoessigester und Dehydrierung mit Chloranil<sup>12)</sup> dargestellt, mit alkoholischer KOH verseift, angesäuert und ausgeäthert. Die freien Säuren wurden aus der Ätherlösung mit 2n  $Na_2CO_3$  ausgeschüttelt. Letztere Lösung wurde tropfenweise mit 2n  $H_2SO_4$  versetzt und jeweils ausgeäthert. Bei  $p_H$  8 wurde schmelzpunktreine 5-Carbonsäure, bei  $p_H$  7 ein Gemisch beider Säuren und bei  $p_H$  6 Azulen-carbonsäure-(6), die noch mit wenig 5-Carbonsäure verunreinigt war, erhalten. Die 6-Carbonsäure wurde durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Akt. IV) gereinigt, wobei die Entwicklung des Chromatogramms mit Benzol erfolgte, das auf 100ccm mit 10 Tropfen Eisessig versetzt wurde. Die stärkere 6-Carbonsäure bildete eine blaue Zone über der violetten der 5-Carbonsäure. Die Zonen wurden getrennt und mit Äther und verd. Schwefelsäure extrahiert.

*5-Hydroxymethyl-azulen (IX)*: Der Lösung von 200mg *Azulen-carbonsäure-(5)* in 50ccm Äther ließ man unter Eis/Kochsalz-Kühlung die Lösung von 55mg Lithiumalanat in 10ccm Äther zutropfen, wobei ein olivgrüner Komplex ausfiel. Der Ansatz blieb 15 Min. im Kältebad, dann wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, die unveränderte Carbonsäure mit Natriumcarbonatlösung entfernt und der entstandene Alkohol (42.5mg; 13% d. Th.) durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Akt. III, neutral) gereinigt, wobei er als blaue Zone vor Zersetzungprodukten (grüne Zone) wanderte. Nach dreimaligem Kristallisieren aus Cyclohexan blaue Blättchen vom Schmp. 76 – 76.5°.

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.50 H 6.37 Gef. C 83.92 H 6.41

*Trinitrobenzolat*: Aus Cyclohexan große schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 117 – 119°.

$C_{11}H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_6$  (371.3) Ber. N 11.32 Gef. N 11.50

*6-Hydroxymethyl-azulen (X)*: 48mg *Azulen-carbonsäure-(6)* wurden ebenso wie bei der Herstellung von IX mit 13mg Lithiumalanat reduziert, wobei sich ein grauer Komplex ausschied. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan blaue Blättchen mit violettem Schimmer vom Schmp. 127 – 128°.

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.50 H 6.37 Gef. C 83.71 H 6.37

*Trinitrobenzolat*: Aus Cyclohexan große rotbraune Nadeln vom Schmp. 129.5 – 130.5°.

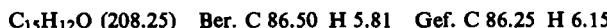
$C_{11}H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_6$  (371.3) Ber. N 11.32 Gef. N 11.24

*3-Hydroxymethyl-guajazulen (XI):* Zu 380 mg des *Methylesters V* ( $R' = CH_3$ ) wurde in 4 Anteilen in je 76 ccm Äther bei 0° so viel ätherische Lithiummalanatlösung zugegeben, bis Farbumschlag von Violett nach Blau erfolgte. Nach der üblichen Aufarbeitung folgte im Chromatogramm an Aluminiumoxyd der violetten Zone des nicht reduzierten Esters eine sehr langsam wandernde blaue Zone von XI. Aus vier Ansätzen wurde XI als sehr instabiles blaues Öl (165 mg; 48.2% d. Th.) erhalten, das sich so schnell unter Abspaltung von Formaldehyd zum folgenden im Chromatogramm viel schneller wandernden Kohlenwasserstoff umwandelt, daß eine Analyse unmöglich war.

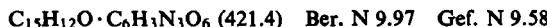
*Di-guajazulenyl-(3)-methan (XII):* Der Alkohol XI war nach 2 Wochen überwiegend in die rascher wandernde Verbindung XII übergegangen, die durch Chromatographie an Aluminiumoxyd leicht abgetrennt werden konnte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther/Hexan schwarzblaue Nadeln vom Schmp. 187–189° (Lit.<sup>14)</sup>: 190–191°.



*6-Hydroxymethyl-1,2-benzazulen (XIII):* 74.5 mg *1,2-Benzazulen-carbonsäure-(6)* in 90 ccm Äther wurden im Eis/Kochsalzbad mit 18.5 mg Lithiummalanat in Äther-Lösung reduziert. Nach 15 Min. langem Verweilen im Kältebad wurde der ausgefallene blaugraue Komplex mit Eis und verd. Schwefelsäure zerstört. Beim Chromatographieren in Cyclohexan/Äther (1:1) an Aluminiumoxyd (Akt. III, neutral) violette Zone, dann langsamer wandernde grüne Zone (Zersetzungsprodukte). Dunkelgrüne Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 181–183.5° (Lit.<sup>14)</sup>: 173–174°.



*Trinitrobenzolat:* Dunkelviolette Nadeln (aus Cyclohexan) vom Schmp. 133–134°.



## II. Stufenweise Reduktion des Methylesters der *Isoguajazulen-glyoxylsäure-(I)* (III)

a) *Isoguajazulen-hydroxyessigsäure-(1)-methylester (XIV):* 120 mg *III-Methylester* wurden in absol. Äther unter Kühlung mit Trockeneis/Methanol langsam mit der Ätherlösung von 2 mg Lithiummalanat versetzt, wobei sich die Farbe von Rot nach Violett vertiefe. Man ließ 30 Min. im Kältebad stehen und arbeitete auf wie üblich. In der Aluminiumoxydsäule (Akt. V, neutral) wanderte nach der roten Hauptfraktion (eluiert 78 mg Ausgangsprodukt) eine blaue Zone (eluiert 31 mg), die nach mehrmaligem Chromatographieren in das Trinitrobenzolat übergeführt und daraus durch Chromatographieren über Aluminiumoxyd regeneriert wurde. Violett-blauäses Öl.



*Trinitrobenzolat:* Aus Cyclohexan violett-braune Nadeln vom Schmp. 126–127°.

b) *Isoguajazulenyl-(1)-hydroxymethyl-keton (XV):* 850 mg *III-Methylester* wurden wie unter a) mit 63 mg Lithiummalanat reduziert. Beim Chromatographieren der blauen Lösung in Cyclohexan/Äther (3:1) an Aluminiumoxyd (Akt. V, neutral) wanderte hinter der blauen Hauptfraktion XIV die rote Zone (nach Eluieren 279 mg; 36% d. Th.) XV und hinter dieser eine geringe blaue Zone des Glykols XVI. XV bildete nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan dunkelrote Nadeln vom Schmp. 109–110°. Es ließ sich auch durch Lithiummalanatreduktion von XIV darstellen.



*Trinitrobenzolat:* Aus Cyclohexan ziegelrote Nadeln vom Schmp. 158–162°.

<sup>14)</sup> PL. A. PLATTNER, A. MÜLLER und A. FÜRST, bei M. GORDON, *Chem. Reviews* **50**, 170 (unpublished experiments)[1952].

c) *I-[a,b-Dihydroxy-äthyl]-isoguajazulen (XVI)*: 190 mg *XV*, mit 24 mg Lithiummalanat wie bei a) reduziert, ergaben einen rotbraunen Komplex mit darüberstehender blauer Ätherlösung. Der Komplex wurde wie oben aufgearbeitet und über Aluminiumoxyd (Akt. V, neutral) in Cyclohexan/Äther (1:1) chromatographiert. Nach einer geringen roten Zone von Ausgangsprodukt wanderte die blaue Zone des *Glykols XVI* (140 mg; 73 % d. Th.), die nach 4 maligem Chromatographieren, 2 maligem Kristallisieren aus Cyclohexan und 1 maligem aus Petroläther/Äther (1:1) dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 112–113° bildete.

$C_{17}H_{22}O_2$  (258.4) Ber. C 79.03 H 8.58 Gef. C 79.32 H 8.77

*Trinitrobenzolat*: Aus Cyclohexan dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 114–116°.

Das Glykol (106 mg) wurde auf die gleiche Art auch direkt durch Reduktion von 320 mg *III* mit 92 mg Lithiummalanat erhalten.

### III. *Dicarbonsäuren*

#### *Dimethylester der Azulendifcarbonsäure-(2.5) und -(2.6) (XVII u. XVIII)*

a) *Hydrinden-carbonsäure-(2)-methylester*: Durch mehrstündigiges Erhitzen von *Hydrinden* mit einem Überschuß von *Oxalylbromid* auf dem Wasserbad und Zusatz von *Methanol*. Sdp. 83–84°/0.3 Torr (Ausb. 68 % d. Th.).

b) *Azulenester XVII und XVIII*: 80 g auf 150° erhitzten *Hydrinden-carbonsäure-(2)-ester* versetzte man im Verlauf von 1 1/4 Stdn. tropfenweise mit 20 g *Diazoessigester*, erhitzte 15 Min. bis 180° und destillierte das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt (72 g) im Stickstoffstrom bei 0.2 Torr bis 90° ab. Der Rückstand (19 g) wurde in 150 ccm Decalin mit 4.7 g Schwefel 30 Min. auf 200° erhitzt, wobei sich die Lösung tiefblau färbte. Nach wiederholtem Chromatographieren an Aluminiumoxyd in Cyclohexan wurden 1.2 g des Gemisches der Dicarbonsäureester *XVII* und *XVIII* erhalten. Die übliche chromatographische Trennung versagte.

*Der grüne Ester XVIII* vom Schmp. 144–144.5° konnte aus dem letzten Eluat durch vorsichtiges Einengen und zweimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan rein erhalten werden. Seine Lösungen sind blau.

$C_{15}H_{14}O_4$  (258.3) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 70.05 H 5.98

*Der blaue Ester XVII* ließ sich durch Chromatographieren nicht rein erhalten. Das Gemisch wurde daher nochmals aus Petroläther umkristallisiert. Die gutausgebildeten blauen, derben Kristalle vom Schmp. 95–96° wurden manuell ausgelesen.

$C_{15}H_{14}O_4$  (258.3) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.93 H 5.56

*Azulen-dicarbonsäure-(1.2)-diester (XIX)*: Inden-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester wurde nach M. J. BOUGAULT<sup>15)</sup> dargestellt und mittels Raney-Nickels im Autoklaven bei 160° und 150 at zum *Hydrinden-dicarbonsäureester* hydriert. Sdp. 122–123°/0.25 Torr.

100 g dieses Esters wurden mit 15 ccm Octanol und einer Spatelspitze  $Na_2CO_3$  im Metallbad auf 185° erhitzt. Innerhalb von 45 Min. wurden 6.5 g *N-Nitroso-methylurethan* zugesetzt. Nach 15 Min. langem Stehenlassen wurden Octanol und unveränderter Ester abdestilliert. Der Rückstand wurde in kleinen Anteilen mit Schwefel dehydriert. Merkwürdigerweise wurden hierbei bessere Resultate erzielt, wenn zunächst 5 Min. auf 310° und nach Abkühlen nochmals auf 180° erhitzt wurde.

Die vereinigten Ansätze wurden in Petroläther über Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei partielle Verseifung stattfand. Der violette Ester ist so unbeständig, daß einwandfreie Analysen nicht angefertigt werden konnten. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristische Carbonylbande der Estergruppe bei 1730/cm.

<sup>15)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 159, 745 [1914].

*Methylester der 5-Hydroxymethyl-azulen-carbonsäure-(1) (XXII):* Zu 65 mg *Azulen-dicarbonsäure-(1.5)-dimethylester* in 10ccm absol. Äther ließ man die äquimolare Menge einer äther. Lithiummalanatlösung zutropfen, zersetzte nach 2 Stdn. mit Eis und arbeitete auf, wie üblich. Insgesamt wurden 850 mg Dicarbonsäureester reduziert. Nach Chromatographieren in Cyclohexan über Aluminiumoxyd und dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bildete *XXII* violette Nadeln vom Schmp. 74.5–75.5°.

$C_{13}H_{12}O_3$  (216.2) Ber. C 72.20 H 9.59 Gef. C 71.92 H 5.67

*Trinitrobenzolat:* Braune Nadeln (aus Cyclohexan) vom Schmp. 82–83°.

$C_{13}H_{12}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_6$  (429.3) Ber. N 9.79 Gef. N 10.03

*Methylester der 7-Hydroxymethyl-azulen-carbonsäure-(1) (XXIII):* 30 mg *Azulen-dicarbonsäure-(1.7)-dimethylester* versetzte man wie vorstehend unter Eis/Kochsalz-Kühlung tropfenweise mit einem mehrfachen Überschuß von Lithiummalanat in Äther und behandelte wie üblich weiter. Aus fünf vereinigten Ansätzen wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in Cyclohexan/Äther und dreimaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan 31 mg *XXIII* in glänzenden violetten Nadeln vom Schmp. 111.5–113° erhalten.

$C_{13}H_{12}O_3$  (216.2) Ber. C 72.20 H 5.59 Gef. C 72.16 H 5.30

*Trinitrobenzolat:* Rotbraune Nadeln (aus Cyclohexan) vom Schmp. 105–106°.

$C_{13}H_{12}O_3 \cdot C_6H_3N_3O_6$  (429.3) Ber. N 9.79 Gef. N 10.05

GÜNTER SPENGLER und ADALBERT WEBER

## Über die Schmierfähigkeit organischer Molybdänverbindungen

Aus der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 25. Mai 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstage*

Es wurde versucht, die Verbesserung der Schmierwirksamkeit von Mineralölen bei Zusatz organischer Molybdänverbindungen, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Schwefel, zu deuten. Da die Bildung von Molybdän-oxy-sulfiden durch thermische Zersetzung der organischen Molybdänverbindungen wahrscheinlicher ist als eine Bildung von  $MoS_2$ , wurden Molybdän-oxy-sulfide dargestellt und auf ihre Schmierfähigkeit untersucht. Molybdän-oxy-disulfid besitzt gute Schmiereigenschaften; bei der thermischen Zersetzung organischer Molybdänverbindungen bildet sich daher wahrscheinlich schmieraktives Molybdän-oxy-sulfid.

Es ist bekannt, daß kristallisiertes  $MoS_2$  auf Grund seiner Schichtgitterstruktur, die Ähnlichkeit mit der des Graphits aufweist, Schmiereigenschaften besitzt. Deshalb findet seit einer Reihe von Jahren hochgradig gereinigter Molybdänglanz ( $MoS_2$ ) als