

ROLAND MAYER*) und PETER HELD¹⁾

Notiz über die Störung des Proazulen-Nachweises mit Bromdampf-Chloroform durch Hydrindene mit angularer Methylgruppe

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden, Tharandt
(Eingegangen am 2. Juli 1960)

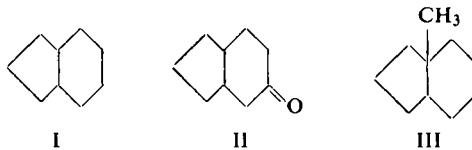
Herrn Prof. Dr. W. Treibs zu seinem 70. Geburtstage.

Hydrindene mit angularer Methylgruppe verfärbten sich wie Proazulene mit Bromdampf in Chloroformlösung intensiv blauviolett und täuschen Azulenbildner vor.

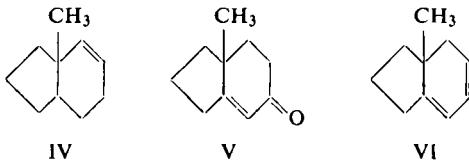
Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Verbindungen mit einem 5-7-Ring-Skelett entstehen in Chloroformlösung bekanntlich charakteristische Farbnuancierungen, die — falls nach einer gewissen Zeit Blauviolett-Töne auftreten — häufig zum direkten Nachweis von Azulenbildnern dienen.

Wie wir fanden, reagieren auch Hydrindane mit einer angularen Methylgruppe und mindestens einer Doppelbindung analog. Dabei wird zunächst eine nur wenige Sekunden beständige gelbrote Färbung beobachtet, die rasch verblaßt, um nach etwa 60 Sek. wieder aufzutreten und nach 10 Min. in ein brillantes Blauviolett überzugehen.

Während die Verbindungen I und II diese Farbreaktion nicht gaben und III nur sehr schwach positiv reagierte, waren bei IV, V (hier erst nach kurzem Erwärmen mit Bariumoxyd)



und VI intensive blauviolette Verfärbungen zu erhalten, wie sie sonst nur bei Proazulenen üblich sind.



Von der Darstellung her könnten durch Teilisomerisierung in den Verbindungen III bis VI 5-7-Ring-Anteile vorhanden gewesen sein und die Farbreaktion bewirken.

Wir prüften daher, ob das Kohlenstoffgerüst der Verbindungen III bis VI tatsächlich vor der Bromeinwirkung wie angenommen vorlag und führten neben eingehenden infrarotspektroskopischen Untersuchungen direkte Dehydrierungen mit Schwefel bzw. Selen in flüssiger Phase oder katalytisch in der Dampfphase aus²⁾. In keinem Falle konnte das Grundazulen

*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

¹⁾ Diplomarb., Techn. Hochschule Dresden 1960.

²⁾ Über Einzelheiten vgl. l.c.¹⁾.

oder ein anderes Azulen auch nur in Spuren nachgewiesen werden. Die mit Chloranil erhaltenen Blaufärbungen erwiesen sich nicht als Azulene.

In parallel laufenden Test-Versuchen waren noch Bicyclo-[0.3.5]-decan-Verbindungen, obigen Substanzen beigemischt, eindeutig durch Verfärbung bei der Dehydrierung nachweisbar, die nicht ausreichten, in Benzol- oder Chloroformlösung eine deutliche Bromreaktion nach Blauviolett zu geben. Demnach können wir in den fraglichen Verbindungen 5-7-Ring-Anteile praktisch ausschließen.

Eine evtl. durch die Bromzugabe bedingte Isomerisierung zum 5-7-Ring-Gerüst möchten wir vorläufig allerdings offenlassen.

Die Verbindungen I und III sind bekannt³⁾; IV wurde aus Methylcyclopentanon und Butenylbromid über Methyl-butenyl-cyclopentanon gewonnen³⁾, während wir zu II durch Hydrierung von V mit Raney-Nickel und zu VI durch Reduktion von V mit Lithiumaluminimumhydrid und Dehydratisierung gelangten. Das Keton V war aus Methylcyclopentanon und Diäthylamino-butanon-jodmethylyat erhältlich⁴⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I-Methyl-1-carbomethoxy-cyclopentanon-(2): Aus der *K-Verbindung*⁵⁾ des *I-Carbo-methoxy-cyclopentanons-(2)*⁶⁾ und *Methyljodid* in 73-proz. Ausb. oder aus 284 g *I-Carbo-methoxy-cyclopentanon-(2)*, das man unter Außenkühlung und Rühren rasch in einer Mischung von 600 ccm Methanol, 80 g Natriumhydroxyd und 80 g Wasser⁷⁾ auflöste und mit 270 g *Dimethylsulfat* bei max. 20° wie üblich methylierte. Ausb. 165 g (53 % d. Th.). Sdp.₁₃ 102 bis 106°; n_D^{20} 1.4400.

I-Methyl-cyclopentanon-(2): Aus vorstehendem Ester in 64-proz. Ausb. durch übliche Ketonspaltung mit dem dreifachen Volumen 30-proz. Schwefelsäure. Sdp.₇₆₀ 139.5–142°, n_D^{20} 1.4355.

Hydrindan-on-(5) (II): Jeweils 2.5 g der unten beschriebenen Verbindung V wurden mit 5 g Raney-Nickel während 16 Stdn. wie üblich unter Schütteln hydriert und das entstandene II durch fraktionierte Destillation gereinigt. Ausb. nahezu quantitativ. Sdp.₃₀ 62°, n_D^{20} 1.4800. Farblose Flüssigkeit von intensivem Minzegeruch, die in Wasser schwer, in Äthanol leicht löslich ist. Gibt ebenso wie sein Reduktionsprodukt mit Brom/Chloroform keine Farbreaktion, auch nicht nach thermischer Vorbehandlung mit Bariumoxyd.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.25 H 9.76

7a-Methyl-1⁶-tetrahydro-indan (IV): Aus 90 g *I-Hydroxy-I-methyl-2-butenyl-cyclopentan*, das aus Butenylbromid, Methylcyclopentanon und Magnesium in 33-proz. Ausb. nach l.c.³⁾ gewonnen wurde, durch Cyclisierung mit Phosphorsäure³⁾. Ausb. 20 g (25 % d. Th.). Sdp.₇₆₀ 175–176°, Sdp.₁₂ 63–67°; n_D^{20} 1.4792.

$C_{10}H_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 87.97 H 11.25

Versetzte man IV in Chloroformlösung mit elementarem Brom, so trat zunächst ohne HBr-Entwicklung Entfärbung ein. Danach verfärbte sich die Lösung über Rosa und Rot nach Blauviolett unter schwacher HBr-Entwicklung.

³⁾ K. D. ERRINGTON und R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. [London] 1938, 666; vgl. E. D. BERGMANN und A. BECKER, J. Amer. chem. Soc. 81, 221 [1959]; H. H. INHOFFEN und H. KRÄMER, Chem. Ber. 87, 488 [1954].

⁴⁾ E. C. DU FEU, F. J. MCQUILLIN und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1937, 53.

⁵⁾ R. MAYER, G. WENSCHUH und W. TÖPELMANN, Chem. Ber. 91, 1618 [1958].

⁶⁾ R. MAYER und U. KUBASCH, J. prakt. Chem. [4] 2, 43 [1959].

⁷⁾ Vgl. dagegen W. HÜCKEL und H. D. SAUERLAND, Chem. Ber. 87, 1003 [1954].

7a-Methyl-1^{3a}-tetrahydro-indanon-(5) (V): In Anlehnung an l.c.⁴⁾ aus *1-Methyl-cyclopentanon-(2)*, Natriumamid und *4-Diäthylamino-butanon-(2)-jodmethyle*⁸⁾, das aus der Mannich-Verbindung mit Methyljodid nahezu quantitativ entstand. Das Rohprodukt V wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und sorgfältig destilliert. Sdp.₂₀ 123–127°, n_D^{20} 1.4952, Ausb. bei 1/2 molarem Ansatz 25–38% d. Th. Das blaßgelbe, wasserdampfflüchtige Öl entfärbte sofort Kaliumpermanganat-Lösung, addierte Brom und gab mit konz. Schwefelsäure eine blauviolette Halochromie.

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39

Gef. C 79.85 H 9.50 Mol.-Gew. (aus Oximzahl) 171.8

2,4-Dinitro-phenylhydrazone von V: Rote Prismen vom Schmp. 154° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330.4) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.20 H 5.70 N 17.30

7a-Methyl-1^{3a,5}-dihydro-indan (VI): In absoluter ätherischer Lösung durch Reduktion des Ketons V mit LiAlH₄ und Dehydratisierung des nichtisolierten Alkohols i. Vak., durch Erhitzen oder durch azeotrope Destillation mit Benzol. Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft braun verfärbte und verharzte. Ausb. nahezu quantitativ. Das frisch destillierte Produkt gab mit Brom/Chloroform intensive über Grün nach Blauviolettt gehende Verfärbungen.

$C_{10}H_{14}$ (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.07 H 10.50

⁸⁾ Vgl. l.c.⁴⁾ und Org. Syntheses 37, 18 [1957].

STIG VEIBEL und SONJA FILA HROMADKO*

Notiz über Derivate des 6.8a-Diaza-benzo[*h*]azulens

Aus dem Organisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität Kopenhagen

(Eingegangen am 7. Juli 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zu seinem 70. Geburtstag herzlichst gewidmet

Die aus *o*-Phenyldiamin und Acetylacetone bzw. Benzoylacetone entstehenden Diazepine wurden mit Oxalsäure-diäthylester nach CLAISEN zu tiefroten Substanzen kondensiert, die als Derivate des 6.8a-Diaza-benzo[*h*]azulens erkannt wurden.

Beinahe in allen in den letzten Jahren beschriebenen Diaza-azulen¹⁾ befinden sich die Stickstoffatome im Fünfring. Diaza-azulene mit beiden Stickstoffatomen im 7-gliedrigen Ring sind u. W. noch nicht bekannt; wir möchten deshalb kurz die Synthese von zwei dieser Substanzen, und zwar des 1.2-Dihydro-1.2-dioxo-5-methyl-benzo[*h*]-6.8a-diaza-azulens und des 1.2-Dihydro-1.2-dioxo-5-phenyl-benzo[*h*]-6.8a-diaza-azulens mitteilen.

Seit den Arbeiten von THIELE und Mitarb.^{2,3)} weiß man, daß β -Diketone sich leicht mit *o*-Diaminen zu Benzo[*b*]diazepinen kondensieren. Aus Acetylacetone und *o*-Phenyldiamin

* Ständige Adresse: Forschungs-Abteilung der Pharmazeutisch-Chemischen Fabrik Pliva, Zagreb, Jugoslawien.

¹⁾ T. NOZOE in D. GINSBURG, Non-Benzenoid Aromatic Compounds, p. 431 ff., Interscience, New York 1959.

²⁾ J. THIELE und G. STEIMMIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 955 [1907].

³⁾ G. STEIMMIG, Dissertat. Univ. Straßburg 1908.