

61. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

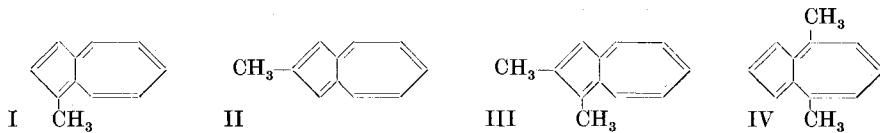
(47. Mitteilung¹).

Synthese einiger Mono- und Dimethyl-azulene

von Pl. A. Plattner und J. Wyss.

(2. IV. 41.)

Eine systematische Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Azulene ist von verschiedenen Gesichtspunkten aus von Interesse. Wir haben deshalb vor einiger Zeit Versuche zur Synthese einfacher Alkyl-azulene aufgenommen und berichten hier über 1-Methyl- (I), 2-Methyl- (II), 1,2-Dimethyl- (III) und 4,8-Dimethyl-azulen (IV).



Alle diese Alkyl-azulene sind nach der bereits früher von uns angewandten Diazo-essigester-Methode²) von den entsprechenden Indanen aus hergestellt worden.

1-Methyl-azulen (I).

Das benötigte 1-Methyl-indan (V) wurde aus α -Indanon durch Umsetzung mit Methyl-magnesium-jodid, Wasserabspaltung zu 1-Methyl-inden und Hydrierung desselben mit *Raney*-Nickel erhalten. Dichte und Brechung unseres Präparates entsprechen den Konstanten eines von *Ruzicka* und *Peyer*³) auf gleiche Weise hergestellten 1-Methyl-indans. Auch ein von *Nenitzescu* und *Cioranescu*⁴) auf anderem Wege erhaltenes 1-Methyl-indan zeigt übereinstimmende Werte. Die stark abweichenden älteren Angaben⁵) sind also wohl an sehr unreinen Präparaten bestimmt worden.

Das Kondensationsprodukt (VI)⁶) des 1-Methyl-indans mit Diazo-essigester wurde ohne eingehende Reinigung direkt verseift und die erhaltene Säure durch Destillation in Gegenwart von Palladium-Kohle bei gewöhnlichem Druck gleichzeitig dehydriert und decarboxyliert. Die letzte Phase der Synthese verläuft in diesem

¹) 46. Mitt. Helv. **24**, 191 (1941).

²) *Pfau* und *Plattner*, Helv. **22**, 202 (1939); *Plattner* und *Wyss*, Helv. **23**, 907 (1940).

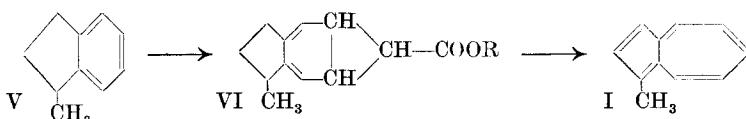
³) Helv. **18**, 681 (1935).

⁴) B. **69**, 1040 (1936).

⁵) von *Braun*, *Danziger* und *Koehler*, B. **50**, 59 (1917).

⁶) Über die Konstitution dieser nicht näher charakterisierten Zwischenprodukte vgl. die Ausführungen in Helv. **22**, 204 (1939).

Falle mit ziemlich schlechten Ausbeuten. Das 1-Methyl-azulen (I) wurde aus den rohen Dehydrierungsprodukten mit Trinitro-benzol abgeschieden. Es ist bei Zimmertemperatur flüssig und besitzt auch in grösserer Verdünnung in Pentan einen rein blauen Farbton. Seine intensivsten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich liegen in diesem Lösungsmittel bei 738, 669, 607 μ und sind somit gegenüber den entsprechenden Banden des Guaj-azulens um 2—6 μ nach Rot verschoben. Das Trinitro-benzolat des 1-Methyl-azulens krystallisiert in schwarzen Nadeln vom Smp. 160—161°; sein Pikrat schmilzt bei 134—135°.



2-Methyl-azulen (II).

Zur Herstellung des 2-Methyl-indans (X) haben wir uns eines kürzlich von *Fusion, Ross und McKeever*¹⁾ ausgearbeiteten Verfahrens bedient. Danach wurde Propiophenon (VII) mit Formaldehyd zum α -Benzoyl-propylalkohol (VIII) kondensiert, aus dem durch Cyclisierung mit konz. Schwefelsäure 2-Methyl-indanon-(1) (IX) entsteht. Dieses Keton wurde dann nach *Clemmensen* reduziert. Dichte und Brechung unseres Präparates von 2-Methyl-indan stimmen gut überein mit den Werten, die *Ruzicka und Peyer*²⁾ an einem aus Indanon-(2) hergestellten Kohlenwasserstoff beobachtet haben. Das durch Reduktion des 2-Methyl-indanons mit Jodwasserstoffsäure hergestellte Präparat von *Kishner*³⁾ dürfte dagegen nach seinen stark abweichenden Konstanten sehr uneinheitlich gewesen sein.

Nach Umsetzung des 2-Methyl-indans (X) mit Diazo-essigester wurde wie oben weiterverarbeitet. Dehydrierung und Decarboxylierung scheinen hier mit merklich besseren Ausbeuten zu verlaufen als im Falle des 1-Methyl-azulens. 2-Methyl-azulen (II) krystallisiert aus Alkohol in blauen Blättchen, die bei 47—48° schmelzen. Seine verdünnte Lösung in Pentan zeigt einen violett-roten Ton, welcher demjenigen des Vetiv-azulens⁴⁾ recht nahe kommt. Das Bild der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich weicht beim 2-Methyl-azulen stark ab von demjenigen des 1-Methyl-azulens, des Guaj-azulens und des Azulens selbst. Es zeigen sich dagegen gewisse Analogien mit Vetiv-azulen, das früher eine Ausnahmestellung inne hatte⁵⁾. Es wird damit wahrscheinlich, dass ein spezifischer Einfluss der Substitution in 2-Stellung vorliegt. Diese Frage wird

¹⁾ Am. Soc. **60**, 2935 (1938).

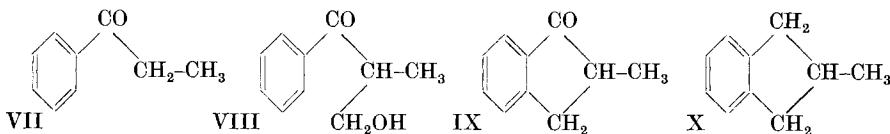
²⁾ Helv. **18**, 681 (1935).

³⁾ C. **1915**, I, 1114.

⁴⁾ Helv. **19**, 861 (1936); Helv. **22**, 202 (1939).

⁵⁾ Vgl. *Susz, Pfauf und Plattner*, Helv. **20**, 474 (1937).

weitergeprüft. Die stärksten Absorptionsbanden des 2-Methyl-azulens liegen in Pentan bei 676, 613, 570 und 561 m μ . Das Trinitro-benzolat des 2-Methyl-azulens krystallisiert in dunkelbraunen Nadeln vom Smp. 140—141°; das Pikrat (schwarze Nadeln) schmilzt bei 130—131°.



1, 2-Dimethyl-azulen (III).

Das auch zur Herstellung des 2-Methyl-azulens benutzte 2-Methyl-indanon-(1) (IX) wurde mit Methyl-magnesium-jodid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasserabspaltung und nachfolgende Hydrierung mit *Raney*-Nickel direkt auf 1,2-Dimethyl-indan verarbeitet. Die weiteren Umsetzungen erfolgten ohne Reinigung der Zwischenstufen bis zum 1,2-Dimethyl-azulen (III), das als Trinitro-benzolat (schwarzbraune Nadeln vom Smp. 166—167°) isoliert wurde. Das schwarze Pikrat dieses Azulens schmilzt bei 129—130°. Das 1,2-Dimethyl-azulen selbst krystallisiert in blauen Blättchen vom Smp. 58—59°.

Absorptionsbanden in Hexan: 720, 683, 648, 625—591 m μ .

4, 8-Dimethyl-azulen (IV).

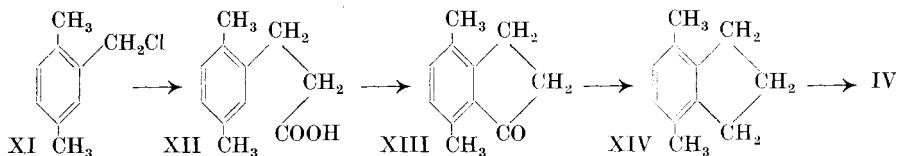
Ein Azulen, dem diese Konstitution zugeschrieben werden muss, wurde früher¹⁾ beim Abbau des β -Vetivons erhalten. Für das in geringer Menge erhaltene Pikrat wurde damals ein Schmelzpunkt von 150° angegeben. Das Pikrat des jetzt synthetisch hergestellten 4,8-Dimethyl-azulens schmilzt einige Grade höher, nämlich bei 157—158°. Eine Mischprobe konnte leider nicht durchgeführt werden. Die Farbe einer verdünnten Lösung des Azulens in Pentan ist violett und entspricht der früher beobachteten. Die Hauptabsorptionsbanden in diesem Lösungsmittel liegen bei 666, 606, 558 m μ . Im allgemeinen Charakter entspricht das Absorptionspektrum demjenigen des Azulens. Alle Banden sind jedoch nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Das Trinitro-benzolat zeigt einen Schmelzpunkt von 179—180°. Das freie Azulen krystallisiert aus Alkohol in blauen Blättchen, die bei 69—70° schmelzen.

Zur Synthese des 4,8-Dimethyl-azulens verwendeten wir sinngemäß die bei der Herstellung des Vetiv-azulens²⁾ gewonnenen Erfahrungen. Von p-Xylol ausgehend, wurde über das 2,5-Dimethyl-benzylchlorid (XI) die 2,5-Dimethyl-hydrozimtsäure (XII) und daraus

¹⁾ *Pfau* und *Plattner*, Helv. **23**, 787 (1940).

²⁾ *Pfau* und *Plattner*, Helv. **22**, 202 (1939).

das schon lange bekannte 4,7-Dimethyl-indanon-(1)¹⁾²⁾ (XIII) hergestellt. Durch Reduktion des Ketons nach Clemmensen erhielten wir das 4,7-Dimethyl-indan (XIV), welches durch sein Dinitroprodukt²⁾ vom Smp. 191—192° charakterisiert wurde. Die Umsetzung mit Diazo-essigester, sowie die Decarboxylierung und Dehydrierung verliefen in diesem Falle recht glatt.



Die Kondensation von Indanen mit Diazo-essigester erwies sich auch im Verlaufe dieser Untersuchungen als eine äusserst bequeme Methode zur Synthese von einfachen Azulenen. Die Herstellung der noch unbekannten Monomethyl-azulene, 5-Methyl- und 6-Methyl-azulen, ist in Bearbeitung. Auch weitere ein- und mehrfach substituierte Alkyl- und Aryl-azulene werden in den Kreis dieser Untersuchungen einbezogen.

Der Einfluss der verschiedenartigen Substitutionen auf die Farbe der Azulene ist recht bemerkenswert. Die vollständigen Messungen der Absorptionsbanden im Sichtbaren und die U.V.-Absorptionskurven werden wir später in anderem Zusammenhange bekanntgeben. Vorläufig sei nur noch darauf hingewiesen, dass eine Alkyl-Substitution in 1-Stellung die Farbe des Azulens nach Blau, entsprechende Substitutionen in 2- und 4-Stellung dagegen nach Rot verschieben. Das in 2-, 4- und 8-Stellung gleichzeitig substituierte Vetiv-azulen ist dementsprechend stark rot-violett³⁾ und bildete früher eine bemerkenswerte Ausnahme. Eingeordnet in das jetzt zugängliche Vergleichsmaterial ist das Vetiv-azulen jedoch nur mehr der Anfangspunkt einer Reihe, die über 4,8-Dimethyl-azulen, 2-Methyl-azulen, Azulen und Guaj-azulen zum rein blauen 1-Methyl-azulen führt.

Experimenteller Teil⁴⁾.

1-Methyl-azulen (I).

1-Methyl-indan wurde aus α -Indanon über 1-Methyl-inden hergestellt. Die Konstanten unseres Präparates, $d_4^{20} = 0,940$; $n_D^{20} = 1,5260$, stimmten mit denjenigen des von Ruzicka und Peyer⁵⁾ auf gleiche Weise hergestellten 1-Methyl-indans überein. Auch ein

¹⁾ Moureu, Bl. [3] **9**, 572 (1893); Meyer und Müller, B. **60**, 2278 (1927).

²⁾ Fieser und Lothrop, Am. Soc. **58**, 2050 (1936).

³⁾ Pfau und Plattner, Helv. **19**, 861 (1936).

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. ⁵⁾ Helv. **18**, 681 (1935).

von *Nenitzescu* und *Cioranescu*¹⁾ auf anderem Wege erhaltenes 1-Methyl-indan zeigt übereinstimmende Werte.

Zu 43 g 1-Methyl-indan (V) liess man bei 135° 8 g Diazo-essigester zutropfen. Dann wurde die Temperatur langsam auf 165° gesteigert. Nach 4 Stunden war aller Diazo-essigester verschwunden. Durch Destillation im Vakuum wurden 38 g unverändertes 1-Methyl-indan regeneriert, welches in analoger Weise zu einer neuen Kondensation verwendet wurde. Aus den Rückständen von mehreren solchen Versuchen erhielt man 22 g einer von 140—210° (11 mm) siedenden rohen Esterfraktion, die direkt mit alkoholischer Lauge 7 Stunden verseift wurde. Nach Entfernung von Spuren neutraler Anteile wurde angesäuert. Die rohe Säure wurde in Äther aufgenommen und destilliert, wobei 9,5 g einer von 185—191° (13 mm) siedenden Hauptfraktion erhalten wurden.

Diese wurde mit 1,3 g 20-proz. Palladium-Kohle²⁾ in einem Pyrex-Kolben über freier Flamme destilliert. Das Destillat (7 g) gibt bei der Fraktionierung 3 g blau-gefärbte tiefesiedende Fraktionen und 3 g einer fast farblosen Fraktion vom Sdp. 170—200° (13 mm), aus welcher bei neuer Behandlung mit Palladium-Kohle noch mehr 1-Methyl-azulen gewonnen werden kann.

Der blaue Vorlauf wurde in wenig Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde durch Zugabe eines Überschusses von Trinitro-benzol das 1-Methyl-azulen abgeschieden. Das Gemisch von Trinitro-benzolat und Trinitro-benzol (1,5 g) wurde nun direkt mit Cyclohexan chromatographisch zerlegt und das 1-Methyl-azulen durch Destillation als tiefblaue Flüssigkeit gewonnen.

3,530 mg Subst. gaben 12,03 mg CO₂ und 2,27 mg H₂O
C₁₁H₁₀ Ber. C 92,91 H 7,09%
 Gef. „ 93,00 „ 7,20%

Trinitro-benzolat. 30 mg 1-Methyl-azulen wurden mit 40 mg Trinitro-benzol versetzt und mit wenig Alkohol kurz aufgekocht. Beim Erkalten schied sich das Trinitro-benzolat in schwarzen Nadeln aus. Zum Umkristallisieren wurde ein Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und kalt gesättigter alkoholischer Trinitro-benzol-Lösung verwendet. Der Schmelzpunkt des analysenreinen Derivates lag bei 160—161°.

3,652 mg Subst. gaben 7,71 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O
2,130 mg Subst. gaben 0,230 cm³ N₂ (19°, 718 mm)
C₁₇H₁₃O₆N₃ Ber. C 57,46 H 3,69 N 11,82%
 Gef. „ 57,61 „ 3,71 „ 11,93% .

Pikrat. 60 mg 1-Methyl-azulen und 90 mg Pikrinsäure wurden mit wenig Alkohol kurz aufgekocht. Das Pikrat besass nach ein-

¹⁾ B. **69**, 1040 (1936).

²⁾ Hergestellt nach *Zelinsky* und *Turowa-Pollak*, B. **58**, 1295 (1925).

maligem Umkristallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 134—135°.

3,657 mg Subst. gaben 7,387 mg CO₂ und 1,190 mg H₂O

2,253 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N₂ (21°, 722 mm)

C₁₇H₁₃O₇N₃ Ber. C 54,99 H 3,53 N 11,32%
Gef. „ 55,12 „ 3,64 „ 11,11%

2-Methyl-azulen (II).

2-Methyl-indanon-(1) stellten wir nach den Angaben von *Fusion, Ross und McKeever*¹⁾ her. Bei Anwendung etwas energischerer Bedingungen und Verzicht auf die Reindarstellung des als Zwischenprodukt auftretenden α -Benzoyl-propylalkohols ist diese Methode recht bequem.

Ein Ansatz von 80 g Propiophenon, 60 g Paraformaldehyd, 16 g Kaliumcarbonat und 160 g Methanol wurde 7 Tage geschüttelt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Benzol extrahiert. Durch Destillation im Vakuum wurden 45 g einer zwischen 120 und 143° (10 mm) siedenden Fraktion erhalten, die für die Cyclisierung direkt verwendet werden kann. Die Fraktion wurde unter Kühlung zu 210 cm³ konz. Schwefelsäure zugegeben und während 2 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde mit Eiswasser verdünnt und schliesslich mit Wasserdampf destilliert. Bei der Rektifizierung wurden 25—30 g analysenreines 2-Methyl-indanon-(1) (IX) erhalten. Sdp. 115° (10 mm); d₄²⁰ = 1,0630; n_D²⁰ = 1,5545; Semicarbazone Smp. 197°. Diese Werte stehen in bester Übereinstimmung mit den Angaben von *Kishner*²⁾, dessen Präparat aus Benzol und Brom-isobuttersäurechlorid hergestellt war.

2-Methyl-indan (X). 75 g reines 2-Methyl-indanon wurden nach *Clemmensen* mit zweimal je 50 g amalgamierter Zinkwolle und konz. Salzsäure reduziert. Es wurden 50 g reines 2-Methylindan vom Sdp. 69° (10 mm) erhalten. d₄²⁰ = 0,932; n_D²⁰ = 1,5235

3,429 mg Subst. gaben 11,43 mg CO₂ und 2,83 mg H₂O

C₁₀H₁₂ Ber. C 90,85 H 9,15%

Gef. „ 90,97 „ 9,24%

2-Methyl-azulen. 40 g 2-Methyl-indan wurden in wiederholten Ansätzen, wie bei 1-Methyl-azulen beschrieben, mit total 20 g Diazo-essigester umgesetzt. Schliesslich wurden 22 g einer rohen Esterfraktion, Sdp. 148—208° (10 mm), erhalten. Diese wurde mit alkoholischer Lauge während 7 Stunden verseift. Nach Extraktion der unverseiften Anteile (0,3 g) wurde angesäuert und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach Verdampfen des Äthers verblieben 18 g rohe Säure, welche direkt mit 1,1 g Palladium-Kohle, wie beschrieben, dehydriert wurden. Aus der bis 189° (10 mm)

¹⁾ Am. Soc. **60**, 2936 (1938).

²⁾ C. **1915**, I, 1114.

destillierenden violett-blauen Fraktion konnte nach Zusatz von 2 g Trinitro-benzol 2,7 g rohes Trinitro-benzolat abgeschieden werden. Dieses wurde chromatographisch zerlegt und gab das 2-Methyl-azulen in Form von blauen Blättchen, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 47—48° schmolzen. Zur Analyse wurde ein im Exsikkator bei Zimmertemperatur getrocknetes Präparat verwendet.

3,708 mg Subst. gaben 12,61 mg CO₂ und 2,39 mg H₂O

C₁₁H₁₀ Ber. C 92,91 H 7,09%

Gef. „ 92,81 „ 7,21%

Trinitro-benzolat. Das Azulen gab mit der berechneten Menge von Trinitro-benzol in Alkohol das Additionsprodukt in Form dunkelbrauner Nadeln vom Smp. 140—141°.

3,778 mg Subst. gaben 7,97 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O

1,605 mg Subst. gaben 0,173 cm³ N₂ (16°, 720 mm)

C₁₇H₁₃O₆N₃ Ber. C 57,46 H 3,69 N 11,83%

Gef. „ 57,57 „ 3,58 „ 12,22%

Pikrat. Aus den berechneten Mengen Pikrinsäure und 2-Methyl-azulen wurde das Pikrat wie üblich hergestellt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden schwarze Nadeln vom Smp. 130—131° erhalten.

3,873 mg Subst. gaben 7,815 mg CO₂ und 1,272 mg H₂O

C₁₇H₁₃O₇N₃ Ber. C 54,99 H 3,53%

Gef. „ 55,08 „ 3,68%

1,2-Dimethyl-azulen (III).

1,2-Dimethyl-indan. 64,5 g 2-Methyl-indanon-(1)¹⁾ wurden mit einer *Grignard*-Lösung aus 20 g Magnesium und 70 g Methyljodid umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Gegenwart von etwas Kaliumhydrogensulfat destilliert und die Fraktion vom Siedepunkt 100—120° (10 mm) wurde direkt mit 6 g *Raney*-Nickel in Feinsprit hydriert. Die Rektifikation ergab 42 g 1,2-Dimethyl-indan, die zwischen 79—80° (10 mm) übergingen.

n_D²⁰ = 1,5186; d₄²⁰ 0,927.

2,866 mg Subst. gaben 9,50 mg CO₂ und 2,46 mg H₂O

C₁₁H₁₄ Ber. C 90,35 H 9,65%

Gef. „ 90,46 „ 9,60%

1,2-Dimethyl-azulen. 42 g des 1,2-Dimethyl-indans wurden in wiederholten Ansätzen mit 28 g Diazo-essigester umgesetzt. Neben 25 g unverändertem 1,2-Dimethyl-indan wurden 26,1 g destilliertes (Sdp. 151—210°, 10 mm) Kondensationsprodukt erhalten. Die Verseifung dieser Esterfraktion ergab 22 g rohe, undestillierte Säure, welche in zwei Portionen direkt dehydriert wurde. 12 g Säure gaben 6,2 g blaues Destillat, welches vor der Behandlung mit Trinitro-benzol

¹⁾ Vgl. unter 2-Methyl-azulen.

rektifiziert wurde. Die Fraktion 90—175° (10 mm), 2 g, war tief blau gefärbt und gab ca. 1,2 g rohes Trinitro-benzolat. Die Ausbeute konnte durch erneute Dehydrierung der höher siedenden Fraktion etwas verbessert werden.

Trinitro-benzolat. Aus halbgesättigter alkoholischer Trinitro-benzol-Lösung umkristallisiert, fiel das Derivat in schwarzbraunen Nadeln vom Smp. 166—167° aus.

3,506 mg Subst. gaben 7,53 mg CO₂ und 1,29 mg H₂O

1,889 mg Subst. gaben 0,195 cm³ N₂ (18°, 721 mm)

C₁₈H₁₅O₆N₃ Ber. C 58,53 H 4,09 N 11,38%

Gef. „ 58,61 „ 4,12 „ 11,49%

Pikrat. Aus dem freien Azulen mit der berechneten Menge Pikrinsäure hergestellt und einmal aus Alkohol umkristallisiert, bildet es schwarze Nadeln vom Smp. 129—130°.

3,418 mg Subst. gaben 7,03 mg CO₂ und 1,21 mg H₂O

2,115 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N₂ (24°, 727 mm)

C₁₈H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,10 H 3,92 N 10,91%

Gef. „ 56,13 „ 3,96 „ 11,02%

1,2-Dimethyl-azulen. Das freie Azulen krystallisiert aus Alkohol in blauen Blättchen vom Smp. 58—59°.

3,652 mg Subst. gaben 12,343 mg CO₂ und 2,514 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,23 „ 7,70%

4,8-Dimethyl-azulen (IV).

2,5-Dimethyl-hydrozimtsäure (XII). 16 g Natrium wurden unter Xylool zerstäubt. Das Xylool wurde dann auf 500 g ergänzt und zur heißen Lösung 111 g Malonester zugetropft. Nach 5-stündigem Kochen war das Natrium aufgelöst. Nun wurde im Verlauf einer Stunde 107 g 2,5-Dimethyl-benzylechlorid¹⁾ zugegeben und weitere 7 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 1 L Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Kondensationsprodukt, 86,5 g, destillierte bei 139—141° (ca. 1 mm) und wurde direkt durch 8-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern wurde die rohe Malonsäure extrahiert und durch Destillation decarboxyliert. Die 2,5-Dimethyl-hydrozimtsäure siedete bei 165—178° (10 mm) und erstarrte in der Vorlage. Einmal aus tiefesiedendem Petroläther umkristallisiert, bildet sie farblose Nadeln vom Smp. 45—46°.

4,009 mg Subst. gaben 10,891 mg CO₂ und 2,819 mg H₂O

C₁₁H₁₁O₂ Ber. C 74,13 H 7,92%

Gef. „ 74,13 „ 7,87%

4,7-Dimethyl-indanon-(1) (XIII). 35 g 2,5-Dimethyl-hydrozimtsäure, 25 cm³ Benzol und 35 g Thionylechlorid wurden

¹⁾ v. Braun und Nelles, B. 67, 1096 (1934).

eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Anschliessende Destillation im Vakuum ergab 34 g des Säurechlorids vom Sdp. 127—128° (10 mm).

Das so erhaltene Säurechlorid wurde zu einer Suspension von 24 g Aluminiumchlorid in 70 g Benzin zugetropft. Nach 4-stündigem Stehen wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt destilliert. Das Indanon, 23 g, siedete von 135—137° (10 mm) und erstarre rasch. Nach einmaligem Umkristallisieren schmolz das Präparat bei 78—79° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹⁾.

4,7-Dimethyl-indan (XIV). 86 g 4,7-Dimethyl-indanon wurden mit 800 g konz. Salzsäure und 120 g amalgamierter Zinkwolle während 4 Stunden gekocht. Das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde ergiebig mit Wasser gewaschen und dann rektifiziert. Die Hauptfraktion, 63 g, siedete von 94 bis 97° (10 mm) und besass eine Brechung von $n_D^{20} = 1,5342$ und eine Dichte von $d_4^{20} = 0,949$.

Das Präparat gab das von *Fieser* und *Lothrop*²⁾ beschriebene Dinitro-derivat vom Smp. 190—191°.

4,8-Dimethyl-azulen (IV). 72 g 4,7-Dimethyl-indan wurden zweimal mit je 7 g Diazo-essigester umgesetzt, wobei neben 62 g zurückgewonnenem 4,7-Dimethyl-indan, 14,5 g Kondensationsprodukt vom Sdp. 157—210° (10 mm) erhalten wurde. Durch Verseifung wurden daraus 8 g roher Säure vom Sdp. 195—202° (10 mm) erhalten. Diese gaben mit 1,3 g Palladium-Kohle 6,8 g Destillat, aus welchem direkt 1,5 g rohes Trinitro-benzolat gewonnen werden konnten. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol besass die dunkel rotbraunen Nadeln den Smp. 179—180°. Zur Analyse wurde im Exsikkator getrocknet.

3,524 mg Subst. gaben 7,574 mg CO₂ und 1,270 mg H₂O

3,301 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C₁₈H₁₅O₆N₃ Ber. C 58,53 H 4,09 N 11,38%
Gef. „ 58,61 „ 4,03 „ 11,33%

Pikrat. 30 mg 4,8-Dimethyl-azulen und 45 mg Pikrinsäure mit wenig Alkohol kurz aufgekocht gaben 50 mg Pikrat, die zur Analyse noch einmal aus Alkohol umkristallisiert wurden. Schwarze Nadeln, Smp. 157—158°.

3,648 mg Subst. gaben 7,494 mg CO₂ und 1,324 mg H₂O

2,250 mg Subst. gaben 0,224 cm³ N₂ (22°, 724 mm)

C₁₈H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,10 H 3,92 N 10,91%
Gef. „ 56,02 „ 4,06 „ 10,97%

¹⁾ *Moureu*, Bl. [3], 9, 573 (1893); *Meyer* und *Müller*, B. 60, 2283 (1927).

²⁾ Am. Soc. 58, 2051 (1936).

4,8-Dimethyl-azulen. Das freie Azulen wurde durch Zerlegung des Trinitro-benzolates an Aluminiumoxyd erhalten. Es bildet blaue Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 69—70° zeigen.

3,855 mg Subst. gaben 13,062 mg CO₂ und 2,619 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,47 „ 7,60%

Die Analysen wurden in unserm mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

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

62. Zur Kenntnis der Diterpene.

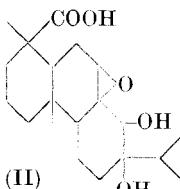
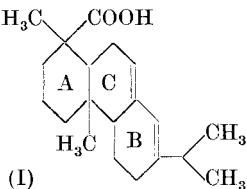
(46. Mitteilung¹).

Über den dimeren inneren Ester der Tetraoxy-abietinsäure und dessen weiteren Abbau

von L. Ruzicka und L. Sternbach.

(2. IV. 41.)

In früheren Arbeiten²) haben wir den Abbau der Tetraoxy-, der Oxido-dioxy- und der Dioxy-abietinsäure beschrieben und wiesen darauf hin, dass die in jenen Publikationen angenommene Lage der Doppelbindung im Ringe B der Abietinsäure zwar sehr wahrscheinlich ist, aber noch eindeutiger durch gewisse Versuche bewiesen werden kann, deren Veröffentlichung für später angekündigt wurde. In dieser und der folgenden Arbeit³) beschreiben wir nun diese Versuche, durch welche die Lage der konjugierten Doppelbindungen in den Ringen B und C noch weiter gestützt wird⁴) (Formel I).



¹) 45. Mitt. Helv. **24**, 223 (1941).

²) Helv. **21**, 565 (1938); **23**, 333, 341, 355 (1940).

³) Helv. **24**, 504 (1941).

⁴) Da trotz des gut definierten Krystallbaus noch nicht feststeht, dass die Abietinsäure wirklich eine ganz einheitliche Verbindung ist, gilt diese Beweisführung natürlich nur für den Anteil, der bei der Oxydation in die Tetraoxy-derivate übergeht.