

278. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

87. Mitteilung¹⁾.

Synthese des Guaj-azulens I

von Pl. A. Plattner, A. Fürst, L. Marti und H. Schmid.

(3. IX. 49.)

Die Konstitution des Guaj-azulens als 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (XII) ist durch den Abbau des Guajols²⁾ gesichert; dagegen steht die Synthese dieses für die Sesquiterpen-Chemie wichtigen Azulens noch aus.

Bereits im Jahre 1944 haben wir einen ersten Versuch zur Herstellung des Guaj-azulens aus 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI) nach der Diazoessigester-Methode durchgeführt³⁾. Da bei dieser Synthese jedoch ein kompliziertes Azulen-Gemisch entstand, das vorerst nicht aufgetrennt werden konnte, wurden die erzielten Resultate damals nicht publiziert. *H. Hippchen*⁴⁾ berichtete später über die gleiche Synthese, wobei er offenbar ein dem unsrigen ähnliches Gemisch erhielt, ohne dessen Charakter aber genauer zu erkennen.

Vor einiger Zeit haben wir nun die Synthese des Guaj-azulens auf diesem Wege erneut aufgenommen, da die eingehende Analyse des aus 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI) entstehenden Azulen-Gemisches einen interessanten Beitrag zur Kenntnis der Diazoessigester-Methode zu geben versprach. Es zeigte sich dabei, dass Guaj-azulen (XII) nach diesem Verfahren nur in untergeordneter Menge entsteht, während das Hauptprodukt ein isomeres Azulen C₁₅H₁₈ ist.

Wir berichten hier kurz über den synthetischen Teil dieser Untersuchung, während die Auftrennung des erhaltenen Azulen-Gemisches in einer späteren Mitteilung dieser Reihe beschrieben werden wird. Als Ausgangsmaterial für die Synthese verwendeten wir m-Cymol, das nach der Vorschrift von *Kelbe*⁵⁾ aus Toluol und Isopropylchlorid hergestellt wurde. Das so erhaltene Präparat ist nicht einheitlich, sondern enthält auf Grund seines *Raman*-Spektrums noch etwas p-Cymol (höchstens 20%). Da die Gewinnung eines einheitlichen Zwischenproduktes im späteren Stadium der Synthese möglich ist, wurde dieses Cymol-Gemisch direkt weiter verwendet. Die Chlor-

¹⁾ 86. Mitt. Helv. **32**, 1192 (1949).

²⁾ Pl. A. Plattner und L. Lemay, Helv. **23**, 897 (1940); Pl. A. Plattner und G. Magyar, Helv. **24**, 191, 1163 (1941); **25**, 581 (1942).

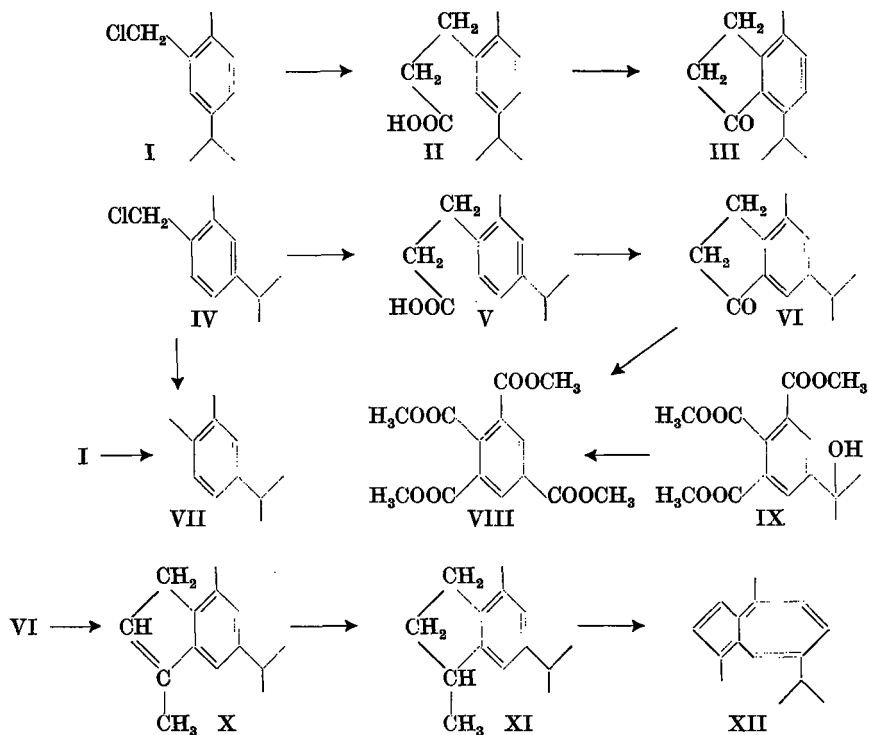
³⁾ H. Schmid, Diplomarbeit E.T.H. Zürich 1944.

⁴⁾ H. Hippchen, Z. f. Naturforschung **1**, 325 (1946).

⁵⁾ A. **210**, 25 (1881).

methylierung¹⁾ des Cymol-Präparates führte zu einem Gemisch, das hauptsächlich die Verbindungen I und IV enthält. Beide gaben nach der reduktiven Entfernung des Chlors 1,2-Dimethyl-4-isopropylbenzol (VII), dessen Sulfonamid²⁾ mit einem aus Carvon gewonnenen³⁾ Präparat (Smp. 159°) identisch war.

Durch Kondensation des Gemisches der Chlormethyl-Verbindungen IV und I mit Malonester wurde nach Verseifung und Decarboxylierung ein Gemisch der Säuren II und V und daraus durch Umkrystallisieren die reine 2-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure (V) erhalten (Smp. 54°; Amid Smp. 101°). Aus den Mutterlaugen konnte nach Überführung ins Amid durch Chromatographieren das Derivat (Smp. 97°) der isomeren 2-Methyl-5-isopropyl-hydrozimtsäure (II) in kleiner Ausbeute rein erhalten werden. Das Chlorid der reinen Säure V wurde nun in das 4-Methyl-6-isopropyl-indanon-(1) (VI) (Smp. 123—124°) übergeführt. Dieses Keton erwies sich bei der chromatographischen Prüfung als einheitlich. Wurde der Ringschluss mit dem rohen Gemisch der Säuren II und V durchgeführt, so konnte neben



¹⁾ R. C. Fuson und C. H. McKeever, Organic Reactions I, S. 63; vgl. H. Hippchen, Z. f. Naturforschung I, 325 (1946).

²⁾ O. Kruber, B. 57, 1013 (1924).

³⁾ A. Klages und F. Sommer, B. 39, 2311 (1906).

dem Keton VI auch das isomere 4-Methyl-7-isopropyl-indanon-(1) (III)¹⁾ isoliert werden.

Die Konstitution des Ketons VI wurde durch oxydativen Abbau zur Benzol-1,2,3,5-tetracarbonsäure sichergestellt, die als Tetramethylester VIII (Smp. 108—109°) identifiziert wurde. Als Nebenprodukt (Smp. 108—109°) des oxydativen Abbaus wurde eine Verbindung der Bruttoformel $C_{15}H_{18}O_7$ isoliert. Es dürfte die Oxy-isopropyl-Verbindung IX vorliegen, da weitere Oxydation dieses Nebenproduktes wieder zur Benzol-1,2,3,5-tetracarbonsäure führte.

Das Keton VI wurde nun mit Methyl-magnesiumbromid umgesetzt, das Carbinol durch Wasserabspaltung in den entsprechenden Inden-Kohlenwasserstoff X und dieser durch Hydrierung in das 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI) übergeführt. Das Carbinol liess sich auch durch direkte Hydrierung mit Platin-Katalysator in Eisessig zu XI hydrieren.

Das Indan XI wurde in üblicher Weise mit Diazoessigester umgesetzt, das Reaktionsprodukt verseift und nach drei verschiedenen Methoden mit Palladium-Kohle dehydriert. In allen Fällen wurden Gemische verschiedener Azulene erhalten, die sich durch Umkrystallisieren der Pikrate und Trinitrobenzolate nicht auftrennen liessen. Erst durch eine systematische Verteilung zwischen Toluol und Schwefelsäure²⁾ sowie durch wiederholtes Chromatographieren liess sich die Anwesenheit von Guaj-azulen (XII) in dem Gemisch nachweisen. Über diese Versuche wird demnächst berichtet.

Experimenteller Teil³⁾

Herstellung von 1-Chlormethyl-2-methyl-4-isopropyl-benzol (IV).

m-Cymol wurde nach der Vorschrift von W. Kelbe⁴⁾ aus Toluol und Isopropylchlorid hergestellt. Wiederholte fraktionierte Destillation der Umsetzungsprodukte lieferte ein Präparat mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 85—86,5° (33 mm); $n_D^{20,5} = 1,4928$.

Intensitätsmessungen an der 1212 cm^{-1} Frequenz⁵⁾ des Raman-Spektrums ergaben einen p-Cymol-Gehalt von höchstens 20%.

Chlormethylierung. In eine Mischung von 10 g des obigen Cymols und 10 g Formalin wurde bei 60° während 6 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Die Ausbeute an Chlormethyl-Verbindungen (IV und wenig I) betrug 6,9 g (51%). Sdp. 11 mm 118—120°; $n_D^{19} = 1,5277$.

3,526 mg Subst. gaben 9,352 mg CO_2 und 2,582 mg H_2O

5,797 mg Subst. gaben 4,609 mg AgCl

$C_{11}H_{15}Cl$ Ber. C 72,31 H 8,28 Cl 19,41%

Gef. „ 72,38 „ 8,19 „ 19,66%

¹⁾ R. G. Kadesch, Am. Soc. **66**, 1207 (1944).

²⁾ Nach Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, Helv. **32**, 574 (1949).

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ W. Kelbe, A. **210**, 25 (1881).

⁵⁾ Vgl. G. Dupont und R. Dulou, Bl. [5] **12**, 1659 (1936). Die Messung wurde von Herrn Dr. E. Heilbronner ausgeführt.

Überführung in 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol (VII).

0,5 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (2-proz.) wurden mit 5 cm³ Feinsprit vorhydriert. Hierauf wurden 1,5 g des Chlormethyl-cymol-Präparates, 0,7 cm³ Pyridin und 5 cm³ Feinsprit zugegeben und bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme war nach 15 Stunden beendet. Nach Abdampfen des Alkohols wurde in Äther aufgenommen und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Die Destillation im Vakuum ergab 0,63 g. Ausbeute 54%. $n_D^{20} = 1,5010$; Sdp. 11 mm 74—76°.

Die Überführung des Kohlenwasserstoffes in das Sulfonamid wurde nach *E. H. Huntress* und *F. H. Carten*¹⁾ durchgeführt. 0,4 g Kohlenwasserstoff, gelöst in 3 cm³ Chloroform, wurden auf 0° abgekühlt. Dann wurden tropfenweise 3 cm³ Chlorsulfonsäure zugegeben. Nachdem die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, wurde 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen gelassen und anschliessend das Ganze auf 30 g Eis gegossen. Die Chloroform-Schicht wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform im Vakuum abgedampft und das rohe Sulfochlorid mit 2 g gepulvertem Ammoncarbonat 30 Minuten auf 100° erhitzt. Der mehrmals mit 10 cm³ Wasser gewaschene Rückstand wurde aus Alkohol-Petroläther umkrystallisiert. Smp. 159—160°.

3,968 mg Subst. gaben 8,482 mg CO₂ und 2,652 mg H₂O

C₁₁H₁₇O₂NS Ber. C 58,12 H 7,54% Gef. C 58,34 H 7,48%

Ein aus Carvon hergestelltes 1,2-Dimethyl-4-isopropyl-benzol-Präparat²⁾ (Sdp. bei 16 mm: 83—85°; $n_D^{21} = 1,5007$) wurde ebenfalls in das Sulfonamid übergeführt. Das Präparat schmolz bei 158—159° und zeigte mit dem oben beschriebenen Derivat vermischte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

2-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure (V).

Zu 4,8 g pulverisiertem Natrium in 160 cm³ heissem Toluol wurden 27 g Malonester zutropft und bis zur Auflösung des Natriums gekocht. Nach Zugabe von 37 g des Chlormethyl-cymol-Gemisches wurde über Nacht am Rückfluss gekocht, das Reaktionsprodukt angesäuert und mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Die Toluolschicht wurde mit viel Wasser gewaschen, im Vakuum eingengt und der Rückstand (52 g) über Nacht mit der gleichen Menge 50-proz. Kalilauge und 50 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad verseift. Die Aufarbeitung ergab 44 g rohe Dicarbonsäure³⁾ und 3,5 g Neutralkteile. Die rohe Säure wurde 30 Minuten auf 180° erhitzt und anschliessend im Wurstkolben destilliert. Ausbeute 21 g. Sdp. 0,1 mm 126—138°. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther ergaben sich folgende Fraktionen: 1) 8 g Säure Smp. 49—51°; 2) 4 g Säure Smp. 43—45°; 3) 3 g Säure Smp. 39—41°. Fraktion 1 schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 54—55°. Es liegt die 2-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure (V) vor.

3,685 mg Subst. gaben 10,245 mg CO₂ und 2,874 mg H₂O

C₁₃H₁₈O₂ Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,87 H 8,73%

Aus 170 g Säuregemisch wurden nur 75 g annähernd reine 2-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure (Smp. 48—50°) erhalten. Der Rest stellt ein Gemisch der Isomeren V und II dar. Ein Versuch zur Auftrennung desselben ist weiter unten beschrieben.

Amid von V. 800 mg der Fraktion 1 wurden auf die übliche Weise in das Amid übergeführt (750 mg Reaktionsprodukt) und an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Das mit Äther eluierte Amid schmolz nach Umkrystallisieren aus Petroläther bei 101°.

3,770 mg Subst. gaben 10,494 mg CO₂ und 3,109 mg H₂O

C₁₃H₁₉ON Ber. C 76,05 H 9,33% Gef. C 75,96 H 9,23%

¹⁾ *E. H. Huntress* und *F. H. Carten*, Am. Soc. **62**, 511 (1940).

²⁾ *A. Klages* und *F. Sommer*, B. **39**, 2311 (1906).

³⁾ Durchführung der Kondensation mit Natriummethylat ergab die gleichen Ausbeuten.

Versuch zur Trennung der Isomeren V und II über die Säureamide.

Das Säuregemisch wurde in Benzol gelöst und durch Kochen mit Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt. Sdp. 0,07 mm 104°; $n_D^{19} = 1,5215$.

Das Säurechlorid wurde durch Zugabe von konz. Ammoniak in das Amid verwandelt. Die beiden Amide liessen sich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Akt. II) nur schwierig trennen. Aus der Spitzenfraktion wurde in kleiner Menge das Amid der 2-Methyl-5-isopropyl-hydrozimtsäure (II) isoliert, welches nach achtmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 95–97° schmolz¹⁾ und mit dem isomeren Amid eine Schmelzpunktserniedrigung von 20° gab.

3,778 mg Subst. gaben 10,532 mg CO₂ und 3,131 mg H₂O
 C₁₃H₁₉ON Ber. C 76,05 H 9,33% Gef. C 76,08 H 9,27%

4-Methyl-6-isopropyl-indanon-(1) (VI).

Zu 40 g 2-Methyl-4-isopropyl-hydrozimtsäure (Smp. 48–50°), gelöst in 50 cm³ Benzol, wurden 41 g reines Thionylchlorid zutropft. Die Mischung wurde 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum entfernt und das Säurechlorid im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 41 g; Sdp. 0,01 mm 90–93°; $n_D^{16,5} = 1,5223$.

41 g Säurechlorid wurden unter Wasserkühlung langsam zu einer Suspension von 25 g Aluminiumchlorid in 70 cm³ Benzol zutropft. Nach 6stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsprodukt mit Eis und 2-n. Schwefelsäure zersetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nach Entfernung der unveränderten Säure mit 2-n. Natronlauge neutral gewaschen. Die Aufarbeitung ergab 35 g festes Indanon und 1,8 g nicht umgesetzte Säure.

Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol wurden 22,5 g Keton vom Smp. 123–125°, 8 g vom Smp. 105–116° und 4,5 g Mutterlaugen erhalten. 1 g vom Smp. 123–125° wurde an 30 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert und in 16 Fraktionen aufgeteilt. Sämtliche Fraktionen schmolzen bei 125–126°.

Das Semicarbazon von VI schmolz bei 222–223°.

3,808 mg Subst. gaben 9,540 mg CO₂ und 2,606 mg H₂O
 C₁₄H₁₉ON₃ Ber. C 68,54 H 7,81% Gef. C 68,37 H 7,66%

Der Schmelzpunkt des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons lag bei 266–267°.

3,670 mg Subst. gaben 8,340 mg CO₂ und 1,794 mg H₂O
 C₁₉H₂₀O₄N₄ Ber. C 61,94 H 5,47% Gef. C 62,02 H 5,47%

Auf analoge Art wurden die an II reichsten Fraktionen der Methyl-isopropyl-hydrozimtsäuren in Indanone übergeführt. Die daraus hergestellten Semicarbazone wurden umkrystallisiert und deren Mutterlaugen mit Säure zerlegt.

Das erhaltene Indanon zeigte nach viermaligem Umkrystallisieren den Smp. 108 bis 109°. Mit 4-Methyl-6-isopropyl-indanon-1 zeigte es eine Schmelzpunktserniedrigung von 20°.

3,630 mg Subst. gaben 11,028 mg CO₂ und 2,780 mg H₂O
 C₁₃H₁₆O Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 82,91 H 8,57%

Es liegt das 4-Methyl-7-isopropyl-indanon-(1) (III)²⁾ vor.

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 247–248° und gab mit dem bei 266–267° schmelzenden Derivat des 4-Methyl-6-isopropyl-indanons-(1) eine Depression von 30°.

3,724 mg Subst. gaben 8,415 mg CO₂ und 1,786 mg H₂O
 C₁₉H₂₀O₄N₄ Ber. C 61,94 H 5,47% Gef. C 61,67 H 5,37%

¹⁾ Die Säure II schmilzt nach G. R. Kadesch (Am. Soc. **66**, 1207 (1944)) bei 83°.

²⁾ G. R. Kadesch, Am. Soc. **66**, 1207 (1944).

Oxydation des 4-Methyl-6-isopropyl-indanons-(1) (VI) mit Kaliumpermanganat¹⁾.

6 g Keton (Smp. 123°), 75 g Kaliumpermanganat und 6 g Natriumhydroxyd wurden mit 600 cm³ Wasser 14 Tage auf dem Wasserbad erhitzt. Da sich die Lösung nach 7 Tagen entfärbt hatte, wurden weitere 10 g Kaliumpermanganat zugegeben. Dann wurde Schwefeldioxyd bis zur Lösung des Braunsteins eingeleitet. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure 1:1 (Kongopapier) wurde auf dem Dampfbad das Schwefeldioxyd ausgetrieben. Da die Benzol-tetracarbonsäuren gut wasserlöslich sind, wurde das Oxydationsprodukt im *Kutscher-Steudel*-Apparat mit Äther extrahiert. Man erhielt 4 g Rohprodukt, das in 100 cm³ Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert wurde. Nach Entfernung der sauren Bestandteile blieben 3,5 g Neutralkteile, die in Benzol gelöst und an 120 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurden.

Fraktion	Lösungsmittel	Menge eluierter Subst.
1—7	1400 cm ³ Benzol	700 mg kryst. C ₁₄ H ₁₄ O ₈
8—20	2600 cm ³ Benzol-Äther (2:1)	1390 mg kryst. C ₁₅ H ₁₈ O ₇
21—26	1200 cm ³ Benzol-Äther (1:2)	120 mg krystallisiert
27—30	800 cm ³ Äther	450 mg ölig
31—32	600 cm ³ Methanol	600 mg ölig

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol erreichte der Schmelzpunkt der Benzol-Eluate (Fr. 1—7) den konstanten Wert von 109°. Zur Analyse wurde zweimal im Hochvakuum bei 95° Blocktemperatur sublimiert. Es liegt der 1,2,3,5-Benzol-tetracarbonsäure-tetramethylester (VIII) vor.

3,761 mg Subst. gaben 7,416 mg CO₂ und 1,505 mg H₂O
 C₁₄H₁₄O₈ Ber. C 54,19 H 4,55% Gef. C 53,81 H 4,48%

Das zweite Oxydationsprodukt schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther konstant bei 108—109°. Es zeigte mit dem obigen Produkt eine Depression von 15°. Analyse und Verseifung stimmten auf einen Oxy-isopropyl-benzol-tricarbonsäure-trimethylester (IX).

3,330 mg Subst. gaben 7,028 mg CO₂ und 1,734 mg H₂O
 24,179 mg Subst. wurden 14 Stunden mit 0,5-n. KOH erwärmt und mit 0,1-n. H₂SO₄ zurücktitriert. Verbrauch: 2,278 cm³ 0,1-n. KOH

C₁₅H₁₈O₇ Ber. C 58,06 H 5,85% Äq.-Gew. 103
 Gef. „ 57,60 „ 5,83% „ 106,14

Oxydation mit Chromtrioxyd.

220 mg Oxy-isopropyl-benzol-tricarbonsäure-trimethylester (IX) wurden mit 4 g Chromtrioxyd in 100 cm³ Eisessig 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zerstörung des überschüssigen Chromtrioxyds mit Methanol wurde die Essigsäure abdestilliert, verdünnte Schwefelsäure zugegeben und ausgeäthert. Nach Veresterung mit Diazomethan wurden 50 mg Benzol-1,2,3,5-tetracarbonsäure-tetramethylester erhalten.

1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI).

a) Durch Einleiten von Methylbromid in ein Gemisch von 30 cm³ absolutem Äther und 3 g Magnesiumspänen, die mit Jod aktiviert worden waren, wurde eine *Grignard*-Lösung bereitet. Zu dieser Lösung wurden 18,8 g 4-Methyl-6-isopropyl-indanon-(1), ge-

¹⁾ Vgl. *L. I. Smith* und *M. A. Kiess*, *Am. Soc.* **61**, 989 (1939).

löst in 150 cm³ Benzol, unter schwachem Erwärmen zugegeben und 4 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde mit Eiswasser und 2-n. Schwefelsäure zersetzt, die Äther-Benzol-Schicht abgetrennt und neutral gewaschen. 10 g Carbinol wurden mit wenig Kaliumhydrogensulfat auf 180° erhitzt und das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Ausbeute: 7,5 g Sdp._{11 mm} 128°; $n_D^{20} = 1,5417$.

3,510 mg Subst. gaben 11,596 mg CO₂ und 3,068 mg H₂O

C₁₄H₁₈ Ber. C 90,26 H 9,74% Gef. C 90,16 H 9,79%

Das 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-inden (X) erstarrt in der Kälte. Eine Probe wurde in Alkohol gelöst und mit Kohlensäure-Schnee gekühlt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 28°.

b) Bei einer Wiederholung der *Grignard*-Reaktion wurden mildere Bedingungen angewandt: zu einer Methyl-magnesiumbromid-Lösung, dargestellt aus 1,5 g Magnesium und 10 g Methylbromid, wurde unter Kühlung auf 0° eine ätherische Lösung von 10 g 4-Methyl-6-isopropyl-indanon-(1) zugetropft. Die Aufarbeitung gestaltete sich analog derjenigen im ersten Versuch. Die Destillation lieferte nur 3,0 g Inden. Der Rückstand wurde fünfmal aus Äther umkrystallisiert und zur Analyse sublimiert. Smp. 236–238°.

3,730 mg Subst. gaben 11,894 mg CO₂ und 2,800 mg H₂O

C₂₈H₃₀O Ber. C 87,10 H 8,44% Gef. C 87,02 H 8,40%

Es trat somit in erheblichem Ausmass Kondensation von 2 Molekeln Keton unter Abspaltung von 1 Molekel Wasser ein.

Hydrierungen. a) 3,57 g Carbinol, in 45 cm³ Eisessig gelöst, wurden mit 200 mg Platinoxid-Katalysator (*Adams*) bei 60° hydriert. Nach 20 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Abdestillieren des Eisessigs wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Bei der Destillation erhielt man 2,5 g 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI). $n_D^{18} = 1,5177$.

b) 5,35 g 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-inden, gelöst in 60 cm³ Feinsprit, wurden mit 2 g *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 8 Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet (600 cm³, ber. 592 cm³).

Da das 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan mit Alkoholdampf flüchtig ist, wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Das gesamte Reaktionsprodukt destillierte unter 12 mm Druck als farblose Flüssigkeit bei 118–120°. Die Ausbeute an XI betrug 5,15 g, entsprechend 94% der Theorie.

3,294 mg Subst. gaben 10,771 mg CO₂ und 3,176 mg H₂O

C₁₄H₂₀ Ber. C 89,29 H 10,71% Gef. C 89,24 H 10,79%

$d_4^{19} = 0,940$; $n_D^{19} = 1,5184$; M_D ber. 61,05 gef. 60,76

Anlagerung von Diazoessigester an 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan.

Zu 30 g 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI) wurden bei 135° 3 g Diazoessigester zugetropft (30 Minuten). Dann steigerte man die Temperatur im Verlaufe von 4 Stunden auf 165°. Diese Operation wurde mit 3 g Diazoessigester wiederholt. Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum konnten 25 g unverändertes 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan abgetrennt werden. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff wurde in analoger Weise noch fünfmal umgesetzt. Die erhaltenen 38 g Reaktionsprodukte wurden schliesslich zusammen im Hochvakuum destilliert, wobei 0,7 g Ausgangsmaterial, 26,6 g zwischen 105–160° siedendes Anlagerungsprodukt und 9,5 g Rückstand erhalten wurden.

Verseifung. Die 26,6 g Anlagerungsprodukte wurden mit 53 g 50-proz. wässriger Kalilauge in 100 cm³ Alkohol 4 Stunden lang verseift. Es wurden 19,3 g dickflüssige Säuren und 2,4 g Neutralstoffe erhalten.

Dehydrierungen.

1. 2,0 g Säuren wurden mit 250 mg 5-proz. Palladiumkohle in einem Destillierkölbchen über freier Flamme bei Normaldruck unter gleichzeitiger Destillation dehydriert. Das Destillat wurde in Petroläther gelöst und der Lösung die Azulen-Anteile durch Schütteln mit 84-proz. Phosphorsäure entzogen. Die nicht azulenhaltigen Anteile wurden isoliert und erneut einer Dehydrierung unterworfen. Die über die Phosphorsäure-Additionsverbindung isolierten Destillate wurden vereinigt und zur weiteren Reinigung durch eine Säule neutralisiertes Aluminiumoxyd filtriert. Der Kohlenwasserstoff liess sich mit Petroläther eluieren. Ausbeute: 139 mg dunkelblaues Öl.

2. In einem *Hickman*-Kolben wurden 300 mg 10-proz. Palladium-Kohle vorgelegt und auf 330—335° (Badtemperatur) erhitzt. Durch ein Kapillarrohr liess man nun 3 g Säure langsam zutropfen. Das Dehydrierungsprodukt (1,65 g) wurde nun zwischen Petroläther und 84-proz. Phosphorsäure verteilt. Aus dem in Petroläther löslichen Anteil konnten 750 mg Säure und 700 mg Neutralstoffe erhalten werden. Der Phosphorsäure-Auszug wurde nochmals über Phosphorsäure gereinigt, wonach die Ausbeute an Roh-Azulen 150 mg betrug. Weitere 16,3 g Säure wurden ebenfalls in kleinen Portionen auf die gleiche Weise dehydriert. Aus total 19,3 g Säure wurden 1,06 g Roh-Azulene erhalten (Ausbeute 6,8%).

3. Zu 3 g Palladium-Katalysator (8 g Asbest + 7 g 10-proz. Palladium-Kohle), der in einem gebogenen Glasrohr elektrisch auf 320—325° erhitzt wurde, tropfte man unter Durchleiten von Stickstoff (22 Liter in der Stunde) innert 2 Stunden 12,1 g Säure zu. Dabei fielen 8,6 g Destillat an, das bei der Aufarbeitung 1,54 g Azulene (Ausbeute 16%), 0,7 g Säure und 6,5 g Neutralstoffe ergab.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Herstellung von 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-indan (XI) aus m-Cymol wird beschrieben. Nach der Diazoessigester-Methode wird daraus ein Azulen-Gemisch erhalten, in welchem Guaj-azulen (XII) nur in kleiner Menge vorhanden ist.

Org.-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
