Lanostenol-tribromacetat. 200 mg Lanostenol vom Smp. 141—142° wurden in 5 cm³ absolutem Benzol und 2 cm³ Pyridin gelöst, die eisgekühlte Lösung mit 500 mg Tribromacetylbromid, gelöst in 1 cm³ Benzol, versetzt und über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung unter Eiszusatz mit verd. Salzsäure, Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen und das gelbliche Rohprodukt 6 mal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert. Man erhielt so farblose, gut ausgebildete Nädelchen, die konstant bei 167—168° (unter Zersetzung) schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 50 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

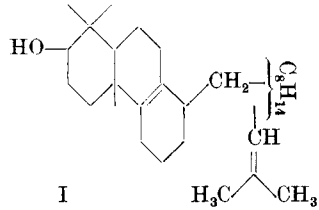
3,855 mg Subst. gaben 7,642 mg CO_2 und 2,430 mg H_2O
6,545 mg Subst. gaben 5,167 mg AgBr

$C_{32}H_{51}O_2Br_3$	Ber. C	54,32	H	7,27	Br 33,89%
	Gef. „	54,10	„	7,05	„ 33,59%

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

Zusammenfassung.

Für Lanostadienol ($C_{30}H_{50}O$), einen zweifach ungesättigten, tetracyclischen Alkohol aus dem Wollfett der Schafe, wurde die Partialformel I zur Diskussion gestellt.



I

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

---

240. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

94. Mitteilung[1]).

1-Phenyl-azulen.
Über die Wanderung von Phenyl-Gruppen am Azulen-Kern

von **Pl. A. Plattner, A. Fürst, M. Gordon[2]) und K. Zimmermann.**

(4. IX. 50.)

2-Phenyl-azulen (III) ist schon seit längerer Zeit bekannt. Es wurde von uns aus 2-Phenyl-indan (I) nach der Diazo-essigester-Methode (I → II → III) hergestellt[3]). Bei der analogen Umsetzung

[1]) 93. Mitteilung, Helv. **33**, 1663 (1950).

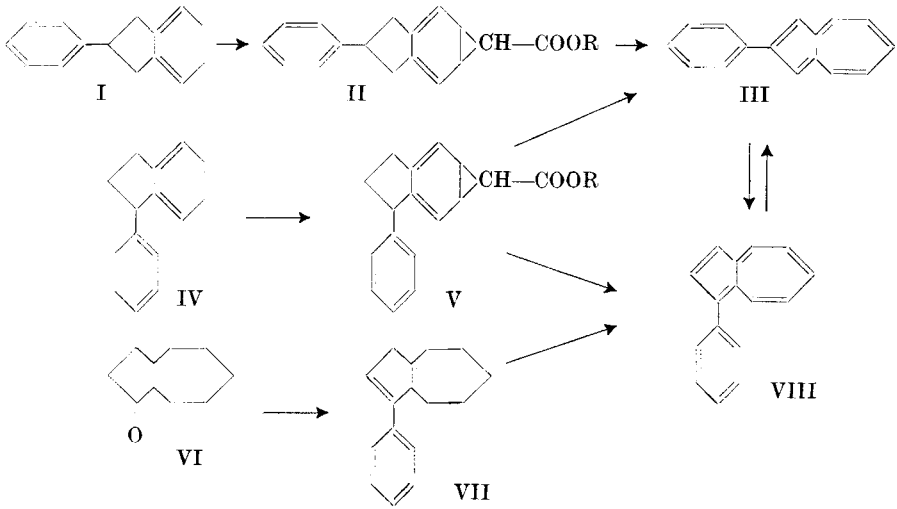
[2]) Postdoctorate Research Fellow of the National Institute of Health, U.S. Public Health Service 1948–49.

[3]) *Pl. A. Plattner, R. Sandrin & J. Wyss,* Helv. **29**, 1604 (1946).

des 1-Phenyl-indans (IV → V) erhielten wir dagegen überraschenderweise *nicht* das erwartete 1-Phenyl-azulen (VIII). An dessen Stelle konnte aus dem Reaktionsgemisch das 2-Phenyl-azulen (III) isoliert werden, dessen Entstehung durch eine Wanderung der Phenyl-Gruppe während oder nach der Dehydrierung erklärt wurde[1]).

Es war zu erwarten, dass die Herstellung des 1-Phenyl-azulens (VIII) gelingen müsste, wenn bei der Dehydrierung allzu hohe Temperaturen vermieden werden könnten. Somit kam nach unseren Erfahrungen vor allem eine Dehydrierung mit Schwefel in Frage, die bei etwa 200—220° durchgeführt werden kann. Auf die Verwendung der Diazo-essigester-Methode musste demzufolge verzichtet werden, da für dieses Verfahren Dehydrierungen mit Schwefel sich erfahrungsgemäss wenig eignen.

Fussend auf diesen Überlegungen versuchten wir die Synthese des 1-Phenyl-azulens (VIII) auf folgendem Wege zu erreichen: $\Delta^{1,7}$-8-Keto-bicyclo-[0,3,5]-decen (VI)[2]) wurde mit Phenyl-magnesiumbromid umgesetzt. Dehydrierung des Reaktionsproduktes (VII)[3]) mit Schwefel bei 220° führte nun, wie erwartet, ohne Umlagerung in ca. 3,5-proz. Ausbeute zum 1-Phenyl-azulen (VIII).



Das 1-Phenyl-azulen (VIII) lässt sich erst nach weitgehender Reinigung kristallisieren; es bildet dann blaue, gefiederte Blättchen und schmilzt bei 54°. Im Gegensatz zum 2-Phenyl-azulen (III) ist es sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, was seine Reinigung erschwert. Diese Lösungen zeigen eine rein blaue Farbe. Das im

[1]) *Pl. A. Plattner, R. Sandrin & J. Wyss,* Helv. **29,** 1604 (1946).

[2]) *Pl. A. Plattner & G. Büchi,* Helv. **29,** 1608 (1946).

[3]) Für die Doppelbindungen im Bicyclo-[0,3,5]-decan-Gerüst sind auch noch andere Lagen möglich.

Loewe-Schumm-Spektroskop beobachtete Spektrum weist drei dominierende, breite Banden auf, die in ihren Lagen etwa den intensivsten Absorptionsstellen des 1-Methyl-azulens entsprechen (vgl. Tab. A). Dem 2-Phenyl-azulen gegenüber tritt (ähnlich wie beim Übergang 2-Methyl- → 1-Methyl-azulen) eine Verschiebung der Absorption gegen längere Wellen auf. Das Maximum der Absorption im Sichtbaren liegt für 1-Phenyl-azulen (VIII) bei 605—610 mμ, für 2-Phenyl-azulen (III) bei 570—580 mμ (Bestimmungen im *Beckman*-Spektralphotometer).

Tabelle A.

Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich
(*Loewe-Schumm* Gitterspektroskop, Hexan).

1-Methyl-azulen		1-Phenyl-azulen		2-Phenyl-azulen
mμ	$\tilde{\nu}$	mμ	$\tilde{\nu}$	mμ
738 f[1])	13550	737 ff	13570	688 ff
705 m	14180			675 f
669 f	14950	663 ff	15080	662 s
638 m	15670			646 m
607 f	16470	606 f	16500	633 f
582 s	17180			622 ff
558 s	17920	556 s	17990	611 m
537 s	18620			599 s
				588 s
				577 f
				569 m
				546 ss
				537 ss

Beim Vergleich der UV.-Absorptionsspektren von 2-Phenyl-[2]) und 1-Phenyl-azulen lassen sich im Bereich von 360—400 mμ die grössten Unterschiede feststellen, indem das 2-Phenyl-azulen in dieser Region die stärkere Absorption aufweist (vgl. Fig. A)[3]).

Die zur weiteren Charakterisierung vorgenommene Bestimmung der Verteilungskoeffizienten (K') zwischen Toluol und Schwefelsäure zeigte, dass unter den bisher untersuchten Azulenen[4])[5])[6]) das 1- und 2-Phenyl-azulen die negativsten H_0(K' = 1)-Werte besitzen. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit unserem vor kurzem veröffentlichten Befund, dass auch die Angliederung eines Benzol-Ringes an Azulen (Benz-azulene)[6]) die Basizität der Azulene herab-

[1]) Bedeutung von f, m, s vgl. *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

[2]) *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner*, Helv. **31**, 804 (1948). Druckfehlerberichtigung auf Seite 812 in der Tabelle D: lies 2-Phenyl-azulen und nicht 1-Phenyl-azulen.

[3]) Die Infrarotspektren von 1- und 2-Phenyl-azulen werden wir später bekanntgeben.

[4]) *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber*, Helv. **32**, 574 (1949).

[5]) *Pl. A. Plattner, A. Fürst & L. Marti*, Helv. **32**, 2452 (1949).

[6]) *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*, Helv. **32**, 2464 (1949).

setzt. Das 1-Phenyl-azulen (VIII) [$H_0(K' = 1) = -5{,}13$; 66,84% H_2SO_4] benötigt zur Lösung noch konzentriertere Schwefelsäure als das 2-Phenyl-azulen [$H_0(K' = 1) = -4{,}27$; 59,55% H_2SO_4]. Analoge Verhältnisse findet man auch beim 1- und 2-Methyl-azulen.

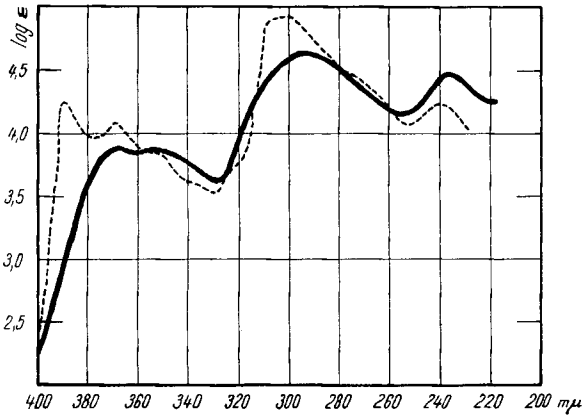


Fig. A.
UV.-Absorptionsspektren von 1- und 2-Phenyl-azulen.
——— 1-Phenyl-azulen ····· 2-Pheuyl-azulen.

Interessant und von praktischer Wichtigkeit ist das Verhalten der beiden Phenyl-azulene beim Chromatographieren. Bei Verwendung von Aluminiumoxyd der Aktivität I wird das 1-Phenyl-azulen bereits mit Petroläther rasch eluiert, während das 2-Phenyl-azulen im obersten Teil der Säule noch eine schmale Zone bildet und erst mit Petroläther-Benzol-Gemischen ausgewaschen wird. Diese Tatsache erlaubte uns eine bequeme und rasche Trennung der beiden Azulene.

Nachdem nun die beiden gesuchten isomeren Phenyl-azulene bekannt und Methoden zu ihrer Trennung und Charakterisierung ausgearbeitet waren, konnten wir dazu übergehen, die früher bei der Dehydrierung beobachtete Umlagerung 1-Phenyl- → 2-Phenyl-azulen etwas näher zu untersuchen. Es wurden dazu zwei Wege beschritten: 1. die Untersuchung der Dehydrierung des 8-Phenyl-bicyclo-decadiens (VII) nach verschiedenen Methoden und bei verschiedenen Temperaturen und 2. das Studium der thermischen Umlagerung des fertig gebildeten 1-Phenyl-azulens in 2-Phenyl-azulen.

1. Die Reaktionsbedingungen und Resultate der Dehydrierungsversuche sind in der Tabelle B zusammengefasst. Es geht daraus hervor, dass die Dehydrierung mit Schwefel unter verschiedenen Bedingungen ausschliesslich zu 1-Phenyl-azulen (VIII) führte. Die Dehydrierungstemperatur von 200—220° vermag offenbar noch keine merkliche Umlagerung des 1-Phenyl-azulens (VIII) zu 2-Phenyl-azulen (III) zu verursachen.

Tabelle B.

Dehydrierungen des Kohlenwasersstoffes VII.

	Kohlen-wasserstoff	Schwefel bzw. Katalysator	Temperatur	1-Phenyl-azulen[2])	2-Phenyl-azulen[2])
A 1	1 g	500 mg	220–230°[1])	Spuren	—
A 2	500 mg	250 mg	200–210°[1])	6 mg (1,2%)	—
A 3	500 mg	250 mg	220°[1])	15 mg (3,1%)	—
A 4	500 mg	250 mg	220°[1])	18 mg (3,7%)[3])	—
B 1	8 g	4 g[4])	300–310°[5])	400 mg (5,2%)	1 mg
B 2	5 g	4 g[4])	310–320°[5])	514 mg (10,5%)	2 mg
B 3	5 g	4 g[4])	320–330°[5])	370 mg (7,6%)	30 mg
B 4	5 g	4 g[4])	330–340°[5])	235 mg (4,8%)	15 mg
B 5	1 g	50 mg[6])	freie Flamme	10–31 mg (1–3%)[3])	1–3 mg[3])

A: Dehydrierungen mit Schwefel; B: Dehydrierungen mit Palladium-Kohle.

A 1: Kohlenwasserstoff auf 250 mg geschmolzenen Schwefel getropft. Rest des Schwefels nachträglich zugegeben. Erhitzungsdauer: 30 Minuten.

A 2: Schwefel langsam zum Kohlenwasserstoff gegeben. Dauer: 30 Minuten.

A 3: Schwefel rasch in kleinen Portionen zum Kohlenwasserstoff gegeben. Dauer: 10 Minuten.

A 4: Schwefel rasch in kleinen Portionen zum Kohlenwasserstoff gegeben. Dauer: 5 Minuten.

Demgegenüber lieferte der Kohlenwasserstoff VII bei der katalytischen Dehydrierung mit Palladiumkohle, wohl infolge der höheren Temperatur, stets Gemische von 1- und 2-Phenyl-azulen. Die Ausbeuten, sowie das Mengenverhältnis dieser beiden Azulene sind von der Temperatur der Dehydrierung abhängig. Die optimale Ausbeute an 1-Phenyl-azulen wurde bei 310—320° erzielt (B 2). Das Verhältnis

[1]) Metallbad.

[2]) Trennung der Azulene durch Chromatographieren vgl. exp. Teil.

[3]) Mittelwert aus mehreren Versuchen.

[4]) Palladium-Kohle (5-proz.) vermischt mit der gleichen Gewichtsmenge gereinigten Asbests.

[5]) Dehydrierung in einem elektrisch geheizten Rohr unter Durchleitung von Stickstoff.

[6]) Palladium-Kohle 10-proz.

von 1-Phenyl- zu 2-Phenyl-azulen änderte sich von 400 : 1 (B 1; Temperatur 300—310°) bis zu 10 : 1 (B 5; Dehydrierung mit freier Flamme).

2. Versuche zur thermischen Umlagerung. Diese Versuche sind in Tabelle C (vgl. den experimentellen Teil) zusammengefasst. Die Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denjenigen der Dehydrierungsversuche überein.

Bei einer Temperatur von 290—300° blieb der grösste Teil des 1-Phenyl-azulens unverändert. Bei Erhöhung der Temperatur auf 305° wird bereits 2-Phenyl-azulen gebildet, daneben wird aber auch ein relativ grosser Teil des Materials zerstört. Bei einer Temperatur von 310—320° wird die relativ höchste Ausbeute an 2-Phenyl-azulen erreicht. Eine gewisse Abweichung gegenüber den Resultaten der katalytischen Dehydrierung (Tabelle B) zeigen die Umlagerungsversuche bei 325—330° und höheren Temperaturen, wobei fast alles Azulen zerstört wird. Dies ist sicherlich auf die wesentlich längere Erhitzungsdauer bei den Versuchen zur thermischen Umlagerung zurückzuführen.

Auch die Umlagerung 2-Phenyl- → 1-Phenyl-azulen lässt sich durchführen. Nach Erhitzen von 2-Phenyl-azulen auf 350° konnte im Chromatogramm 1-Phenyl-azulen in Spuren nachgewiesen werden.

Obwohl die im vorstehenden beschriebenen Versuche nur orientierenden Charakter besitzen, so machen sie doch wahrscheinlich, dass die Umlagerung nicht vor oder gekoppelt mit der Dehydrierung eintritt, sondern dass sich erst die fertig gebildeten Phenyl-azulene umlagern. Weiter ergibt sich, dass die Umlagerung in beiden Richtungen vor sich gehen kann und demgemäss, abgesehen von dem Anteil, der irreversibel zerstört wird, wohl zu einem thermischen Gleichgewicht führen muss. Das 2-Phenyl-azulen erweist sich dabei erwartungsgemäss als das stabilere Isomere.

Auf die Analogie der untersuchten Wanderung von Substituenten am Azulen-Kern mit den Verhältnissen bei benzoiden aromatischen Systemen, insbesondere bei Naphtalin, haben wir schon früher hingewiesen.

Nach den erhaltenen Resultaten war es naheliegend, unsere früheren Versuche zur Synthese des 1-Phenyl-azulens (IV → V → VIII) und des 2-Phenyl-azulens (I → II → III) nach der Diazo-essigester-Methode zu wiederholen[1]), da angenommen werden konnte, dass beide Methoden jeweils zu Gemischen der Phenyl-azulene führen würden. Die entsprechenden Versuche sind im experimentellen Teil beschrieben und bestätigten unsere Annahme.

---

[1]) *Pl. A. Plattner, R. Sandrin & J. Wyss*, Helv. **29**, 1604 (1946).

Experimenteller Teil[1])[2]).

$\Delta^{1,7;8,9}(?)$-8-Phenyl-bicyclo-[0, 3, 5]-decadien (VII).

Zu einer gekühlten ätherischen Lösung von Phenyl-magnesiumbromid (hergestellt aus 103,6 g Brombenzol und 15,8 Magnesium in 100 cm³ Äther) wurden im Verlaufe von einer Stunde 50 g $\Delta^{1,7}$-8-Keto-bicyclo-[0,3,5]-decen (VI)[3]), gelöst in 100 cm³ Äther, zugetropft. Dann wurde das Reaktionsgemisch während 30 Minuten am Rückfluss gekocht, anschliessend mit 500 cm³ einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und mit Äther extrahiert. Zur Abspaltung von Wasser aus dem tertiären Carbinol wurde das Reaktionsprodukt mit 8 g Kaliumhydrogensulfat im Vakuum unter gleichzeitiger Destillation erhitzt. Das Rohprodukt (50,2 g) wurde zur weiteren Reinigung im Hochvakuum destilliert; Sdp.$_{0,05}$ 115°; $n_D^{20} = 1{,}5990$. UV.-Absorptionsspektrum: $\lambda_{max} =$ 281 mμ; log $\varepsilon = 4{,}1$.

3,282; 3,632 mg Subst. gaben 10,982; 12,100 mg CO_2 und 2,560; 2,843 mg H_2O
$C_{16}H_{18}$ Ber. C 91,37 H 8,63 Gef. C 91,32; 90,92 H 8,73; 8,76%

1-Phenyl-azulen (VIII).

Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs VII mit Schwefel: 500 mg des Kohlenwasserstoffes VII wurden in einem offenen Rohr auf 220° erhitzt und portionenweise in ca. 5 Minuten mit 250 mg Schwefel versetzt (berechnet zur Einführung von 3 Doppelbindungen: 228,5 mg)[4]). Nun wurde sofort abgekühlt, das Reaktionsgemisch pulverisiert und gründlich mit Petroläther-Benzol extrahiert. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt in Petroläther gelöst und an einer Säule von 15 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Petroläther wurden 35 mg[5]) rohes 1-Phenyl-azulen (VIII) eluiert; Petroläther-Benzol-Gemische und Benzol eluierten kein Azulen mehr (Abwesenheit nennenswerter Mengen von 2-Phenyl-azulen). Die gesammelten Azulen-Eluate aus mehreren solchen Ansätzen wurden vereinigt, erneut chromatographiert und anschliessend über eine *Craig*'sche Mikrokolonne[6]) bei einem Druck von 0,5 mm Hg destilliert. Einwaage: 193 mg.

Fr.	Badtemperatur	Manteltemperatur	
1	bis 175°	bis 168°	35,5 mg schwach blau, Öl
2	bis 184°	bis 176°	36,6 mg tief blau, Öl
3	bis 190°		20,0 mg tief blau, teilweise kristallisiert

Rückstand: grün gefärbt, destilliert auch über 200° nicht.

Lösungen der Fraktionen 2 und 3 in Petroläther zeigten im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop identische Spektren:
(mμ) 737ff; 663ff; 606f; 556 ss.

Das Maximum der Absorption im Sichtbaren lag für beide Fraktionen bei 605 mμ (Bestimmung im *Beckman*-Photometer).

---

[1]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[2]) Mitbearbeitet von *R. Sandrin*.

[3]) *Pl. A. Plattner & G. Büchi*, Helv. **29**, 1608 (1946).

[4]) Verwendung von mehr Schwefel, längeres Erhitzen oder Zugabe des Kohlenwasserstoffes zum geschmolzenen Schwefel erniedrigen die Ausbeute.

[5]) Die angegebene Zahl ist das Mittel mehrerer Versuche.

[6]) *L. C. Craig*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9**, 441 (1937).

Aus konzentrierten methanolischen Lösungen der Fraktionen 2 und 3 kristallisierte das 1-Phenyl-azulen nach längerem Stehen bei -10^0 in blauen, gefiederten Blättchen. Der konstante Smp. von 54—55° wurde nach zweimaligem Umkristallisieren erreicht. Das Spektrum des kristallisierten 1-Phenyl-azulens war identisch mit dem oben für die Fraktionen 2 und 3 angegebenen. Das 1-Phenyl-azulen wird an der Luft ziemlich rasch verändert. Zur Analyse wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur kurz getrocknet.

3,928; 3,780 mg Subst. gaben 13,432; 12,952 mg CO_2 und 2,183; 2,100 mg H_2O

$C_{16}H_{12}$ Ber. C 94,08 H 5,92 Gef. C 93,32; 93,51 H 6,22; 6,22%

Bis-Trinitrobenzolat: 12 mg 1-Phenyl-azulen (VIII) und 24 mg Trinitrobenzol wurden in wenig Äthanol mehrmals kurz aufgekocht. Nach vier Tagen wurde abfiltriert (22 mg) und aus Feinsprit umkristallisiert. Die braunen Kristalle schmolzen bei 88,5—89°.

3,840 mg Subst. gaben 7,500 mg CO_2 und 0,983 mg H_2O

2,622 mg Subst. gaben 0,318 cm³ N_2 (22°, 729 mm Hg)

$C_{28}H_{18}O_{12}N_6$ Ber. C 53,34 H 2,88 N 13,33%

Gef. „ 53,30 „ 2,87 „ 13,46%

Dehydrierungen des Kohlenwasserstoffes VII mit Palladium-Kohle: Die Resultate dieser Dehydrierung sind im theoretischen Teil tabelliert (Tab. B). Die Aufarbeitung und Trennung nach den Dehydrierungen erfolgte durch Chromatographie über die 30fache Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffes an Aluminiumoxyd (Akt. II). Mit Petroläther (Sdp. 40—70°) wurde das 1-Phenyl-azulen eluiert, während das 2-Phenyl-azulen einen schmalen Ring am oberen Teil der Säule bildete. Das 2-Phenyl-azulen wird mit Petroläther-Benzol 99:1 langsam, mit höheren Benzol-Zusätzen rascher eluiert.

1- und 2-Phenyl-azulen (VIII bzw. III) aus 1-Phenyl-indan (IV).

1 g des verseiften Anlagerungsproduktes aus 1-Phenyl-indan[1]) und Diazo-essigester wurde über 50 mg Palladium-Kohle (10-proz.) mit freier Flamme destilliert. Im Gegensatz zu früher[2]) wurde das Dehydrierungsgemisch chromatographiert. Dies ergab 90 mg rohes 1-Phenyl-azulen (eluiert mit Petroläther) und 9 mg 2-Phenyl-azulen (Smp. 231°; eluiert mit Petroläther-Benzol 99:1).

1- und 2-Phenyl-azulen aus 2-Phenyl-indan (I).

Die Dehydrierung von 16 g des verseiften Anlagerungsproduktes aus 2-Phenyl-indan[3]) und Diazo-essigester wurde im elektrisch geheizten Ofen (300°) über Palladium-kohle-Asbest durchgeführt. Bei der chromatographischen Aufarbeitung wurden mit Petroläther 10 mg 1-Phenyl-azulen eluiert (identifiziert durch das Spektrum im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop). Petroläther-Benzol (99:1) eluierte ein Gemisch eines farblosen Kohlenwasserstoffes (500 mg) mit 2-Phenyl-azulen (100 mg). Die beiden Substanzen konnten durch Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt werden. Der farblose Kohlenwasserstoff (Smp. 165°) ist 2-Phenyl-inden[4])[5]).

3,648 mg Subst. gaben 12,520 mg CO_2 und 2,028 mg H_2O

$C_{15}H_{12}$ Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,65 H 6,21%

Die Umsetzung des 2-Phenyl-indens mit Trinitrobenzol in Feinsprit lieferte ein Bis-Trinitrobenzolat; Smp. 134—135°.

3,711 mg Subst. gaben 7,166 mg CO_2 und 0,947 mg H_2O

2,838 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N_2 (20°, 729 mm)

$C_{27}H_{18}O_{12}N_6$ Ber. C 52,43 H 2,93 N 13,59 Gef. C 52,70 H 2,86 N 13,47%

---

[1]) *Pl. A. Plattner, R. Sandrin & J. Wyss*, Helv. **29**, 1604 (1946).

[2]) Unter der üblichen Aufarbeitung (l. c.) verstanden wir die Abtrennung des Azulens durch Ausschütteln mit 85-proz. Phosphorsäure.

[3]) *Pl. A. Plattner, R. Sandrin & J. Wyss*, Helv. **29**, 1604 (1946).

[4]) *F. Mayer, A. Sieglitz & W. Ludwig*, B. **54**, 1397 (1921).

[5]) *J. v. Braun & G. Manz*, B. **62**, 1059 (1929).

Thermische Umlagerung.

Die in der Tab. C angegebenen Substanz-Mengen wurden jeweils in ein Rohr aus Jenaer Geräteglas (Durchmesser 7 mm; Länge ca. 7 cm) am Hochvakuum eingeschmolzen. Dann wurde das Rohr auf die angegebene Temperatur erhitzt (Metallbad). Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet und der Inhalt mit Petroläther und Petroläther-Benzol (99:1) über Aluminiumoxyd chromatographiert. Die azulenhaltigen Fraktionen wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewogen.

Tabelle C.

Substanz	Menge	Temperatur	Dauer	1-Phenyl-azulen	2-Phenyl-azulen
2-Phenyl-azulen	2 mg	350°	30 Min.	[1])	1,8 mg
1-Phenyl-azulen	10 mg	350°	30 Min.	[1])	[1])
1-Phenyl-azulen	10 mg	325–335°	30 Min.	[1])	[1])
1-Phenyl-azulen	35 mg	310–320°	30 Min.	9,0 mg	2,2 mg
1-Phenyl-azulen	20 mg	300–310°	30 Min.	11,4 mg	0,5 mg
1-Phenyl-azulen	16 mg	300–305°	15 Min.	4,0 mg	[1])
1-Phenyl-azulen	20 mg	300–305°	15 Min.	3,6 mg	[1])
1-Phenyl-azulen	8 mg	300–305°	15 Min.	1,8 mg	0,2 mg
1-Phenyl-azulen	35 mg	290–300°	30 Min.	31,0 mg	—

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

Zusammenfassung.

1-Phenyl-azulen (VIII) wurde durch Dehydrierung des Phenyl-bicyclo-[0,3,5]-decadiens (VII) mit Schwefel hergestellt. Bei ca. 300° lagert es sich weitgehend in 2-Phenyl-azulen um. Das früher beschriebene Auftreten des 2-Phenyl-azulens bei einer von 1-Phenyl-indan ausgehenden Synthese war durch diese thermische Umlagerung verursacht. Auch 2-Phenyl-azulen lässt sich bei der genannten Temperatur thermisch umlagern, wobei kleine Mengen des 1-Phenyl-Derivates entstehen. Die in 2-Stellung substituierte Verbindung erweist sich demnach erwartungsgemäss als das stabilere Isomere.

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

[1]) Anwesenheit im Chromatogramm feststellbar, aber wegen zu geringer Menge nicht aufgearbeitet.