# 320. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

89. Mitteilung[1])

## Über das 5,6-Benz-azulen und das 5,6-Tetramethylen-azulen

von **Pl. A. Plattner, A. Fürst** und **W. Keller.**

(20. X. 49.)

Anelliert man an Azulen einen Benzol-Kern, so erhält man Verbindungen, die mit Anthracen, bzw. Phenanthren isomer sind. Den zwei dreikernigen Aromaten stehen aber in der Azulen-Reihe drei Benz-azulene gegenüber. Das eine derselben, das 1,2-Benzazulen (IX), haben wir[2]) und auch andere Autoren[3]) vor einiger Zeit beschrieben.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, auch die beiden anderen Benz-azulene, das 4,5- und das 5,6-Benz-azulen herzustellen, um diese Verbindungen unter sich und mit Phenanthren und Anthracen zu vergleichen.

Das 4,5-Benz-azulen ist inzwischen durch *Nunn* und *Rapson* hergestellt worden[4]). Es erwies sich als sehr unstabil und konnte leider nicht näher charakterisiert werden; so fehlen beispielsweise spektroskopische Angaben vollständig. Nur die Schmelzpunkte des Trinitrobenzolates (161°) und des Trotylates (120°) sind angegeben.

Über einen erfolglosen Versuch zur Herstellung des 5,6-Benz-azulens durch Dehydrierung der Verbindung VIII haben bereits *Cook, McGinnis* und *Mitchell*[5]) berichtet. Auf einem anderen Wege ist uns diese Synthese nun gelungen. Die Herstellung und die Eigenschaften des so erhaltenen 5,6-Benz-azulens (VIIa—c) sind im folgenden beschrieben.

Das in Lösung violette 5,6-Benz-azulen (VII) schmilzt bei 159—159,5°, also tiefer als 1,2-Benz-azulen (IX). Analog verhalten sich auch die Trinitrobenzolate der beiden Verbindungen. Im Zusammenhang mit dem Ziel dieser Untersuchung, einem eingehenderen Vergleich der Benz-azulene unter sich und anderseits mit Anthracen und Phenanthren, sind in Tabelle A die Schmelzpunkte dieser Kohlenwasserstoffe und ihrer Trinitrobenzolate zusammengestellt. Es zeigte sich, dass in bezug auf diese Schmelztemperaturen 1,2-Benz-azulen als Analogon des Anthracens, 5,6-Benz-azulen aber als Analogon des Phenanthrens zu betrachten ist, eine Zuordnung die sich auch bei anderen Eigenschaften bestätigt findet.

---

[1]) 88. Mitt. Helv. **32**, 2452 (1949).

[2]) *Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Chopin* und *G. Winteler*, Helv. **31**, 501 (1948).

[3]) *W. Treibs*, Naturwiss. **33**, 371 (1946); B. **81**, 38 (1948); vgl. auch *W. Treibs* und *H. Froitzheim*, A. **564**, 43 (1948); *D. H. S. Horn, J. R. Nunn* und *W. S. Rapson*, Nature **160**, 829 (1947); *J. R. Nunn* und *W. Rapson*, Soc. **1949**, 825.

[4]) *J. R. Nunn* und *W. Rapson*, Soc. **1949**, 1051.

[5]) *J. W. Cook, N. A. McGinnis* und *St. Mitchell*, Soc. **1944**, 286.

**Tabelle A.**

Schmelzpunkte.

| | Kohlenwasserstoffe | Trinitrobenzolate |
|---|---|---|
| Anthracen . . . . . | 213° | 164° |
| Phenanthren . . . . . | 98,5° | 158° |
| 1,2-Benz-azulen (IX) . . | 176°*) | 155° |
| 4,5-Benz-azulen . . . . | — | 161° |
| 5,6-Benz-azulen (VII) . | 159,5° | 137,5° |

*) Der Schmelzpunkt des 1,2-Benz-azulens wurde von *Treibs* früher mit 220°[1]), neuerdings mit 192°[2]) angegeben. Demgegenüber finden *Nunn* und *Rapson*[3]) für ihr Präparat von 1,2-Benz-azulen den gleichen Schmelzpunkt wie wir (176—177°), obwohl es auf einem vom unsrigen[4]) verschiedenen Wege hergestellt worden war.

## UV.-Absorptionsspektren.

Im Zuge des angebahnten Vergleiches ist vor allem die Betrachtung der UV.-Absorptionsspektren von Interesse. Azulen und die Alkyl-azulene besitzen UV.-Absorptionen[5]), die im Typus durchaus denjenigen des Naphtalins und der Alkyl-naphtaline gleichen. Beim Übergang Naphtalin → Anthracen (lineare Anellierung) tritt nun bekanntlich eine bedeutend stärkere Rotverschiebung ein, als beim Übergang Naphtalin → Phenanthren (anguläre Anellierung). Ähn-

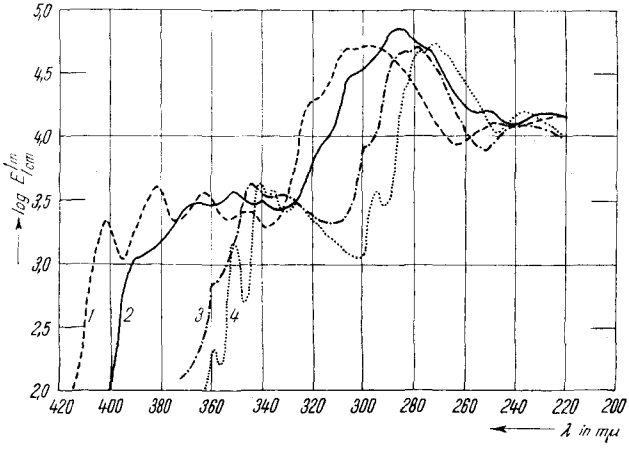



Fig. A: UV.-Absorptionsspektren.

Kurve 1: 1,2-Benz-azulen (IX). Kurve 3: 5,6-Tetramethylen-azulen (VI).
Kurve 2: 5,6-Benz-azulen (VII). Kurve 4: Azulen.

[1]) *W. Treibs*, Naturwiss. **33**, 371 (1946).
[2]) *W. Treibs* und *H. Froitzheim*, A. **564**, 46 (1949).
[3]) *J. R. Nunn* und *W. S. Rapson*, Soc. **1949**, 825.
[4]) *Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Chopin* und *G. Winteler*, Helv. **31**, 501 (1948).
[5]) *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. **31**, 804 (1948).

liche Unterschiede zeigen sich nun auch zwischen 1,2- und 5,6-Benz-azulen. Die UV.-Absorptionsspektren dieser beiden Azulene sind in Fig. A mit demjenigen des Azulens verglichen[1]). Bereits ein qualitativer Vergleich zeigt eindeutig, dass auch in dieser Beziehung 1,2-Benz-azulen in Analogie zum Anthracen zu setzen ist, während 5,6-Benz-azulen eher dem Phenanthren entspricht. Beide Azulene zeigen im Vergleich mit den Alkyl-azulenen auch sehr deutlich den viel stärker farbvertiefenden Effekt der Angliederung eines Benzolringes. Ob bei Mehrung des experimentellen Materials auch hier ähnliche Gesetzmässigkeiten hervortreten werden, wie sie *Clar*[2]) für die Klasse der polycyclischen Aromaten aufgefunden hat, lässt sich heute noch kaum voraussehen.

### Absorptionsspektren im Sichtbaren.

Auch der Vergleich der Absorptionsbanden von 1,2- und 5,6-Benz-azulen im sichtbaren Bereich ist von Interesse, wenn auch hier aus naheliegenden Gründen die Parallele zu den dreikernigen Aromaten nicht gezogen werden kann. Während die Anellierung eines Benzolringes in 1,2-Stellung an Azulen eine ausgesprochene Rotverschiebung des Absorptionsspektrums verursacht, ist beim 5,6-Benz-azulen die langwelligste Absorption eher etwas nach kürzeren Wellen verschoben (vgl. Tab. B). Dieser letztere, überraschende Effekt tritt, wie wir gezeigt haben, ähnlich bei Alkyl-Substitution in 2,4,6 und 8 auf. Da, wie aus der Betrachtung der Tabelle B hervorgeht, die visuell ermittelten Bandensysteme der Benz-azulene ziemlich stark von demjenigen des Azulens abweichen, so lässt sich dieser Vergleich vorläufig nicht weiterführen. Für eine eingehendere Diskussion eignen sich übrigens die mit dem *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop gemessenen Spektren wenig, und es scheint notwendig, mit einer quantitativen Methode aufgenommene Absorptionskurven[3]) herbeizuziehen, was in einer späteren Abhandlung geschehen soll.

### Verteilung im System Toluol-Schwefelsäure.

Zur weiteren Charakterisierung der beiden Benz-azulene haben wir deren Verteilung zwischen Toluol und Schwefelsäure bestimmt, die wir vor kurzem auch bei den Alkyl-azulenen untersuchten[4]).

---

[1]) Die von *Nunn* und *Rapson* (Soc. **1949**, 827) für 1,2-Benz-azulen angegebene Absorptionskurve stimmt sehr gut mit der von uns gemessenen (Fig. A) überein; dagegen ergeben sich gegenüber der Kurve von *Treibs* [A. **564**, 46 (1949)] einige kleinere Abweichungen.

[2]) Vgl. z. B. *E. Clar*, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin 1941.

[3]) Für 1,2-Benz-azulen ist eine solche von *Nunn* und *Rapson* (Soc. **1949**, 827) angegeben worden. Sie stimmt, was die Lage der stärksten Absorptionsmaxima betrifft, weitgehend mit unseren qualitativen Befunden (Tab. B) überein.

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

**Tabelle B.**

Absorptionsbanden im Sichtbaren von Azulen, 1,2-Benz-azulen und 5,6-Benz-azulen[1])

| Azulen[2]) | | | 1,2-Benz-azulen[3]) | | | 5,6-Benz-azulen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | $\tilde{\nu}$ | Intensität[4]) | $\lambda$ | $\tilde{\nu}$ | Intensität[4]) | $\lambda$ | $\tilde{\nu}$ | Intensität[4]) |
| 697 mμ | 14350 $cm^{-1}$ | f | 790 mμ | 12660 $cm^{-1}$ | ff | 681 mμ | 14680 $cm^{-1}$ | f |
| 662 | 15110 | s | 742 | 13480 | ff | 665 | 15040 | s |
| 633 | 15780 | f | 712 | 14040 | s | 645 | 15500 | m |
| 603 | 16580 | s | 696–682 | 14370 – 14660 | ff | 631 | 15850 | s |
| 579 | 17270 | f | 666 | 15020 | s | 621–607 | 16100 – 16470 | ff |
| 554 | 18050 | s | 632–613 | 15820 – 16310 | ff | 582 | 17180 | f |
| 533 | 18760 | s | 593 | 16860 | s | 570–550 | 17540 – 18180 | ff |
| 513 | 19490 | s | 569–556 | 17570 – 17990 | ff | 531 | 18830 | s |
| 495 | 20200 | s | 540 | 18520 | s | 511 | 19570 | s |
| 479 | 20880 | s | 517 | 19340 | s | | | |
| | | | 497 | 20120 | ss | | | |
| | | | 476 | 21010 | ss | | | |

Es wurde damals darauf hingewiesen, dass der „*Hammet*'sche $p_H$-Wert" ($H_0$) derjenigen Säure, für welche der Verteilungskoeffizient zwischen Säure und organischem Lösungsmittel = 1 wird, für jedes Azulen eine charakteristische Konstante [$H_0(K'=1)$] ist. Die Untersuchung der Benz-azulene hat nun ergeben, dass sowohl das 1,2-Benzazulen, als auch das 5,6-Benz-azulen erst bei recht hohen Säurekonzentrationen in Schwefelsäure löslich sind. Die $H_0(K'=1)$-Werte liegen entsprechend tief, für 1,2-Benzazulen bei $-3{,}62$ ($-3{,}80$)[5]), für 5,6-Benz-azulen bei $-4{,}51$ ($-4{,}69$) (vgl. Tab. C). Allerdings tritt ein ähnlicher Effekt auch bei blosser Vergrösserung der Alkylreste auf (z. B. beim Übergang Methyl → Propyl-azulen[6]), so dass ein gewisser Teil des Effektes auf das höhere Molekulargewicht der Benz-azulene zurückzuführen ist.

Trotzdem lässt sich deutlich erkennen, dass die Angliederung eines Benzol-Ringes die Löslichkeit des Azulens in Schwefelsäure,

[1]) Visuelle Bestimmungen im *Löwe-Schumm*-Gitterspektroskop.

[2]) *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. **30**, 910 (1947).

[3]) *Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Chopin* und *G. Winteler*, Helv. **31**, 501 (1948).

[4]) Intensitäten nach *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

[5]) Die in Klammern gesetzten Werte sind nach einer von der früheren abweichenden Methode bestimmt worden. Vgl. dazu weiter unten.

[6]) *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner* und *S. Weber*, Helv. **32**, 582 (1949).

die „Basizität", deutlich verringert, während die früher untersuchten Alkyl-Substituenten die „Basizität" erhöhten. Interessant ist ferner, dass 5,6-Benz-azulen bedeutend weniger reaktionsfähig (basisch) ist, als das 1,2-Benz-azulen. Nach den Vorstellungen, die wir uns über das Wesen dieses Lösungsvorganges machen, zeigt sich demnach auch hier das 5,6-Benz-azulen als das Analogon des reaktionsträgeren Phenanthrens, während 1,2-Benz-azulen mehr dem in 9,10-Stellung recht reaktionsfreudigen Anthracen entspricht.

**Tabelle C.**

Verteilung im System Toluol-Schwefelsäure.

| Präparat | A[1]) | B[1]) | $H_0(K'=1)$ | % $H_2SO_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| Azulen[2]) . . . . . | 6,40 | 1,91 | − 3,35 | 51,0 | Methode a |
| 1,2-Benz-azulen . . . . | 2,27 | 0,627 | − 3,62 | 53,6 | |
| 5,6-Benz-azulen . . . . | 5,72 | 1,27 | − 4,51 | 61,7 | |
| 5,6-Tetramethylen-azulen | 3,32 | 1,00 | − 3,32 | 50,7 | |
| 1,2-Benz-azulen . . . . | 2,60 | 0,684 | − 3,80 | 55,2 | Methode b |
| 5,6-Benz-azulen . . . . | 5,25 | 1,12 | − 4,69 | 63,4 | |
| 5,6-Tetramethylen-azulen | 2,75 | 0,84 | − 3,27 | 50,3 | |

Da bei diesen Versuchen mit relativ hohen Säurekonzentrationen gearbeitet werden musste, so war zu erwarten, dass die Verluste, die durch eine Veränderung der Azulene unter der Einwirkung von Säuren entstehen, hier besonders störend sein würden. Um den Einfluss dieser Störung genauer kennenzulernen, haben wir deshalb bei den Benzazulenen nach zwei verschiedenen Verfahren gearbeitet.

a) Nach der früher angegebenen Arbeitsmethodik[2]) wurde das Verhältnis der Konzentrationen in der oberen (organisches Lösungsmittel) bzw. der unteren (Schwefelsäure) Schicht so bestimmt, dass ausser der optischen Dichte ($D_s$) der Ausgangslösung nur noch die optische Dichte der oberen Phase ($D_1$) nach der Gleichgewichtseinstellung gemessen wurde. K′ ergab sich dann in folgender Weise:

$$K' = \frac{D_1}{D_s - D_1}$$

b) Neuerdings haben wir nun die optischen Dichten beider Phasen gemessen; diejenige der oberen Phase ($D_1$; Toluol) direkt, diejenige der unteren Phase (Schwefelsäure) nach Regenerierung des Azulens durch Verdünnen der Schwefelsäureschicht mit Wasser und Extraktion mit Toluol ($D_2$). Die auf Grund der Beziehung

$$K' = \frac{D_1}{D_2}$$

erhaltenen $H_0(K'=1)$-Werte weichen teilweise etwas von den nach der ersten Methode erzielten ab, denn es ist klar, dass die durch Zerstörung des Azulens verursachten Fehler bei den beiden Methoden in verschiedener Weise in die Rechnung eingehen.

---

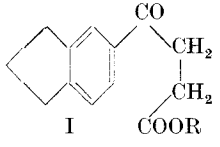
[1]) Konstanten der Gleichung: $\log K' = A + BH_0$; l.c. S. 580.

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

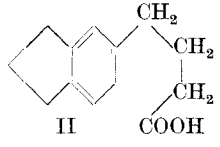
## Herstellung des 5,6-Benz-azulens (VII).

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 5,6-Benz-azulens diente das nach *McQuillin* und *Robinson*[1]) hergestellte 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin (IV). Der Weg, der zu diesem Kohlenwasserstoff führte, ist aus dem Formelschema I—IV ersichtlich. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen konnten wir die Ausbeuten in einzelnen Stufen zum Teil wesentlich erhöhen, so dass wir das Keton III in einer Ausbeute von 50%, bezogen auf Indan, erhielten. Bemerkenswert gut liess sich die katalytische Reduktion des krystallisierten Ketons III zum Kohlenwasserstoff IV mit Platin-Katalysator in Eisessig-Salzsäure, nämlich in einer Ausbeute von 94%, durchführen. Die Reduktion des Hydrazons von III nach *Wolff-Kishner* lieferte neben dem Kohlenwasserstoff IV als Nebenprodukt eine gelbe Verbindung, $C_{26}H_{28}N_2$ (Smp. 221°), in welcher zweifellos das entsprechende Ketazin vorliegt.

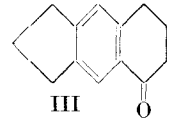
Die Konstitution des auf obige Art hergestellten Kohlenwasserstoffes IV haben bereits *McQuillin* und *Robinson* durch Dehydrierung zu 1,2-Cyclopenteno-naphtalin bewiesen[2]).



I

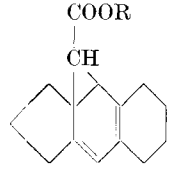


II

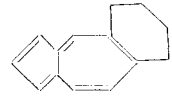


III

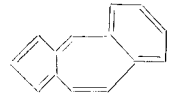
IV

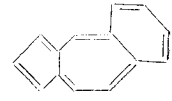


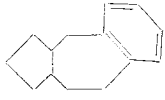
V

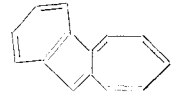

VI

VIIa


VIIb


VIIc


VIII


IX

Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffes IV mit Diazo-essigester verlief normal und führte zu einem nicht näher charakterisierten Pro-

[1]) *F. J. McQuillin* und *R. Robinson*, Soc. **1941**, 586.
[2]) Vgl. auch *Chandra Sen-Gupta*, C. **1939**, II, 3411.

dukt, das sich z. B. als V formulieren lässt. Dieses Anlagerungsprodukt wurde nach der Verseifung mit Palladiumkohle bei 320—325° dehydriert. Das rohe Dehydrierungsprodukt liess sich am besten chromatographisch auftrennen.

### 5,6-Tetramethylen-azulen (VI).

Mit Petroläther-Benzol-Gemischen wurde das vorne eingehender beschriebene 5,6-Benz-azulen (VII) eluiert. In den früheren Fraktionen (Petroläther) wurde ein anderer Azulen-Kohlenwasserstoff gefunden. Dieser liess sich aus Alkohol umkrystallisieren und zeigte dann den Smp. 71°. Die Analyse der Substanz führte auf die Formel $C_{14}H_{14}$, also auf ein Tetrahydro-benz-azulen. Es liegt wohl das 5,6-Tetramethylen-azulen (VI) vor, dessen Auftreten in den Reaktionsprodukten durch die Annahme einer unvollständigen Dehydrierung erklärbar ist. Auch die physikalischen Eigenschaften, insbesondere das Infrarot-Spektrum des Kohlenwasserstoffes, stehen mit der Deutung, dass 5,6-Tetramethylen-azulen (VI) vorliegt, nicht im Widerspruch. Ebenso stimmt das im *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop gemessene Absorptionsspektrum der Verbindung mit dieser Annahme überein. Allerdings ist das aus den Einzelinkrementen für 5- und 6-Substitution berechnete Spektrum im allgemeinen um 4—6 m$\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Diese Abweichungen liegen jedoch hart an der Fehlergrenze dieser Methode. Ausserdem könnte vielleicht auch der Ringschluss diese Abweichung gegenüber gewöhnlicher Alkyl-Substitution verursachen. (Einen ähnlichen Effekt eines Ringschlusses haben wir auch beim 1,8-Trimethylen-azulen beobachtet, dessen Herstellung wir bis jetzt nicht publiziert haben[1]). Diese Befunde sind in der Tabelle D zusammengestellt.

**Tabelle D.**

Absorptionsspektrum des 5,6-Tetramethylen-azulens.

| 5,6-Dialkyl-azulene ber.[2]) | 5,6-Tetramethylen-azulen | |
|---|---|---|
| $\lambda$ | $\lambda$ | Intensität[3]) |
| 701 m$\mu$ | 696 m$\mu$ | ff |
| 664 | 658 | m |
| 634 | 628 | ff |
| 603 | 600 | m |
| 579 | 575 | f |
| 556 | 550 | s |
| 536 | 530 | ss |

[1]) 1,8-Trimethyl-azulen ist dagegen kürzlich von *W. Treibs* und *H. Froitzheim* beschrieben worden: A. **564**, 43 (1949).

[2]) 5,6-disubstituierte Azulene sind nicht hergestellt. Das Spektrum ist berechnet aus den Einzelverschiebungen von 5- und 6-Methyl-azulen gegenüber dem Azulen.

[3]) Bezeichnung der Intensitäten nach Helv. **23**, 283 E (1941).

Das UV.-Absorptionsspektrum des 5,6-Tetramethylen-azulens (vgl. Fig. A) gibt zu keinen besonderen Bemerkungen Anlass, da das 5,6-Dimethyl-azulen bis jetzt nicht bekannt ist, und da anderseits für die UV.-Absorptionsspektren bis jetzt auch keine besonderen Regelmässigkeiten festgestellt wurden, so kann das UV.-Spektrum nicht zu einer Diskussion über die Konstitution des neuen Azulens herbeigezogen werden.

In der Tabelle C sind noch die für 5,6-Tetramethylen-azulen gefundenen $H_0(K'=1)$-Werte angeführt. Trotz gleicher Kohlenstoffzahl wie die Benz-azulene ist dieses Azulen eher „basischer" als der Grundkörper der Reihe, was seiner Deutung als alkyliertes Azulen entspricht. Gleichzeitig wird durch diesen Befund unsere weiter oben gemachte Annahme gestützt, dass die Herabsetzung der „Basizität" einem spezifischen Einfluss der angegliederten Benzolringe[1]) zuzuschreiben ist.

## Experimenteller Teil[2]).

### γ-Keto-γ-[indanyl-(5)]-buttersäure-äthylester (I).

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Vorschrift von *McQuillin* und *Robinson*[3])[4]) zum Teil abgeändert: In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 300 cm³ Nitrobenzol vorgelegt und dann unter Rühren 230 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Zu dem mit Eis-Kochsalz gekühlten Gemisch wurden nun 116 g Bernsteinsäure-anhydrid, suspendiert in 100 g Indan und 600 cm³ Nitrobenzol, im Verlaufe von zwei Stunden unter Rühren getropft. Nach weiterem sechsstündigem Rühren und Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen und dann das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Im erkalteten Rückstand erstarrte die rohe Säure zu einem braunen Krystallkuchen, der abgenutscht und im Vakuum getrocknet wurde. Die rohe Säure wurde nun durch sechsstündiges Kochen mit 500 cm³ absolutem Äthanol und 10 cm³ konz. Schwefelsäure verestert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das krystallisierte Rohprodukt (183 g) durch Destillation gereinigt. Zwischen 140—152° (0,03 mm) destillierten 160,7 g Keto-ester I, Smp. 50—51°; Ausbeute 77%. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Der in feinen weissen Nadeln krystallisierende γ-Keto-γ-[indanyl-(5)]-buttersäure-äthylester schmolz bei 52—53°. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,598 mg Subst. gaben 9,642 mg $CO_2$ und 2,347 mg $H_2O$

$C_{15}H_{18}O_3$ Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,14 H 7,30%

Das Semicarbazon des Keto-esters I schmolz nach Umkrystallisieren aus Äthanol bei 143—143,5°. Zur Analyse wurde das Präparat 24 Stunden bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

3,748 mg Subst. gaben 8,707 mg $CO_2$ und 2,281 mg $H_2O$

3,220 mg Subst. gaben 0,397 cm³ $N_2$ (16°, 720 mm)

$C_{16}H_{21}O_3N_3$ Ber. C 63,35 H 6,98 N 13,85%

Gef. „ 63,40 „ 6,81 „ 13,80%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 146—147°, aus Chloroform-Äthanol. Zur Analyse wurde das Präparat 16 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

---

[1]) Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den zwei bisher untersuchten Phenylazulenen gemacht (unveröffentlicht).

[2]) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[3]) *F. J. McQuillin* und *R. Robinson*, Soc. **1941**, 586.

[4]) Vgl. auch *Chandra Sen-Gupta*, C. **1939**, II, 3411.

3,716 mg Subst. gaben 8,063 mg $CO_2$ und 1,778 mg $H_2O$
2,865 mg Subst. gaben 0,335 cm³ $N_2$ (18°, 722 mm)
$C_{21}H_{22}O_6N_4$ Ber. C 59,15 H 5,20 N 13,14%
Gef. „ 59,21 „ 5,35 „ 13,03%

$\gamma$-[Indanyl-(5)]-buttersäure (II) wurde durch Reduktion des Keto-esters I mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Toluol und darauffolgende Verseifung mit methanolischer Kalilauge hergestellt. Das Rohprodukt wurde durch Destillation (140—148°, 0,1 mm) gereinigt (Smp. 48—50°) und so in einer Ausbeute von 82% erhalten. Eine Probe wurde aus Methanol-Wasser (2:1) umkrystallisiert, Smp. 55—56°[1]). Zur Analyse wurde das Präparat bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

3,521 mg Subst. gaben 9,861 mg $CO_2$ und 2,472 mg $H_2O$
$C_{13}H_{16}O_2$ Ber. C 76,44 H 7,90% Gef. C 76,43 H 7,86%

1-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin (III).

Das nach Vorschrift[1]) hergestellte Keton (Sdp. 92—94°, 0,04 mm) wurde bei – 10° aus Methanol umkrystallisiert (Smp. 36,5°). Zur Analyse wurde das Präparat im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,759 mg Subst. gaben 11,544 mg $CO_2$ und 2,535 mg $H_2O$
$C_{13}H_{14}O$ Ber. C 83,83 H 7,58% Gef. C 83,81 H 7,55%

Das Semicarbazon[2]) schmolz bei 246° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde 40 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,676 mg Subst. gaben 9,315 mg $CO_2$ und 2,321 mg $H_2O$
$C_{14}H_{17}ON_3$ Ber. C 69,11 H 7,04% Ber. C 69,15 H 7,06%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von III krystallisiert aus Chloroform-Äthanol in tiefroten filzigen Nädelchen; Smp. 261—262° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde 18 Stunden bei 120° im Hochvakuum getrocknet.

3,826 mg Subst. gaben 8,740 mg $CO_2$ und 1,596 mg $H_2O$
0,891 mg Subst. gaben 0,124 cm³ $N_2$ (19°, 719 mm)
$C_{19}H_{18}O_4N_4$ Ber. C 62,28 H 4,95 N 15,29%
Gef. „ 62,34 „ 4,73 „ 15,39%

1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin (IV).

a) Reduktion des Ketons III nach *Clemmensen*.

2 g des Ketons III wurden mit 4,5 g amalgamierter Zinkwolle, 5 cm³ Toluol und 20 cm³ konz. Salzsäure 40 Stunden bei einer Badtemperatur von 140° am Rückfluss gekocht. Während dieser Zeit wurden noch zweimal je 5 cm³ Salzsäure zugegeben. Nach Aufarbeitung und Destillation (93—94°, 0,05 mm) wurde 1,0 g (54%) des Kohlenwasserstoffes erhalten. Zur Analyse wurde das Präparat nochmals über Natrium destilliert. Sdp. 167,5° (21 mm).

$n_D^{16} = 1{,}5604$; $d_4^{17} = 1{,}0194$; $C_{13}H_{16}$ $\boxed{3}$ $M_D$ Ber. 54,23 Gef. 54,63
3,530 mg Subst. gaben 11,729 mg $CO_2$ und 2,960 mg $H_2O$
$C_{13}H_{16}$ Ber. C 90,64 H 9,36% Gef. C 90,68 H 9,38%

b) Reduktion des Ketons III nach *Wolff-Kishner*.

22,4 g Keton III wurden in 140 cm³ Methanol mit 15,5 g Hydrazinhydrat anderthalb Stunden am Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurden portionenweise 65 g feste Kalilauge eingetragen und anschliessend das Methanol abdestilliert. Nachdem ca. 100 cm³ Methanol entfernt waren, wurde der Rest im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 185—210° destilliert. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der grösste Teil des so erhaltenen Produktes destillierte bei 137—142° (11 mm). Ausbeute 12,83 g (62%) an 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin (IV).

[1]) *F. J. McQuillin* und *R. Robinson*, Soc. **1941**, 586, geben einen Smp. von 48° an.
[2]) Soc. **1941**, 586.

Ketazin von III. Der Destillationsrückstand der Reduktion nach *Wolff-Kishner* wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und die unlöslichen, schwarzbraunen Anteile abfiltriert. Diese wurden auf Ton ausgepresst, in Toluol gelöst und heiss durch Tierkohle filtriert. Nach Zufügen von etwas Äthanol fielen 1,8 g zitronengelbe Nadeln aus. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Toluol-Äthanol umkrystallisiert. Smp. 221—223° (unter Zersetzung). Zur Analyse wurde 65 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,900 mg Subst. gaben 12,120 mg $CO_2$ und 2,681 mg $H_2O$
3,974 mg Subst. gaben 0,275 cm³ $N_2$ (20°, 731 mm)
$C_{26}H_{28}N_2$ Ber. C 84,74 H 7,66 N 7,60%
Gef. „ 84,81 „ 7,69 „ 7,75%

c) Katalytische Reduktion des Ketons III.

30 g Keton III wurden in 300 cm³ Eisessig und 20 cm³ konz. Salzsäure mit 800 mg Platinoxyd (*Adams*) in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 40 Stunden waren 7,5 l Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung kam zum Stillstand. In ihrem Verlaufe schied sich der Kohlenwasserstoff aus. Nun wurde das Hydrierungsgemisch mit 500 cm³ Wasser verdünnt, mit festem Natriumcarbonat langsam neutralisiert und dann in Äther aufgenommen. Nach der weiteren Aufarbeitung und Destillation (137—142°, 11 mm) wurden 26,09 g (94%) 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin (IV) mit gleichen Konstanten wie oben erhalten.

5,6-Benz-azulen (VII a—c) und 5,6-Tetramethylen-azulen (VI).

Anlagerung von Diazo-essigester an IV. 32 g 1,2,3,4-Tetrahydro-6,7-cyclopenteno-naphtalin wurden bei 130—135° tropfenweise mit 10 g Diazo-essigester versetzt; Dauer ca. 45 Minuten. Dann wurde die Temperatur im Verlaufe von 1½ Stunden auf 170° gesteigert. Der nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation im Vakuum regeneriert und dann erneut mit Diazo-essigester umgesetzt. Dieses Verfahren wurde im ganzen neunmal wiederholt, wonach neben 5,8 g Ausgangsmaterial 59,5 g rohe Umsetzungsprodukte erhalten wurden. Letztere wurden bei 0,1 mm Druck destilliert: Fraktion 1: 2,08 g (Sdp. 94—110°); Fraktion 2: 33,9 g, goldgelbes, dickflüssiges Öl (Sdp. 130-180°) (V); Rückstand: 22 g, braunes Harz.

Verseifung und Dehydrierung. 27 g der obigen Fraktion 2 wurden mit 25 g Natriumhydroxyd in 100 cm³ Wasser und 400 cm³ Äthanol 5 Stunden gekocht und dann 300 cm³ Alkohol abdestilliert. Nach Verdünnen mit 700 cm³ Wasser wurde aufgearbeitet, wobei 22,8 g rohe Säuren erhalten wurden. Diese wurden im Verlaufe von 2½ Stunden in Dampfphase dehydriert. Der Katalysator (bestehend aus 15 g gereinigtem Asbest und 15 g 10-proz. Palladium-Kohle) befand sich in einem Glasrohr, das elektrisch auf 320—325° geheizt wurde. Die Säuren wurden im Stickstoffstrom (30 l pro Stunde) langsam über den Katalysator geleitet.

Nach beendigter Operation wurde das rohe Dehydrierungsprodukt in Petroläther aufgenommen, die sauren Anteile (8 g) mit verdünnter Sodalösung ausgezogen, mit Wasser neutral gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 5,8 g eines tief rotvioletten Öles, das in der Kälte zum Teil erstarrte.

| Fraktion | Eluierungsmittel | Eluat |
|---|---|---|
| 1 | 4000 cm³ Petroläther | 7700 mg farbloses Öl |
| 2 | 1000 cm³ Petroläther | 150 mg blaues Öl |
| 3 | 5000 cm³ Petroläther | 920 mg tiefblau, erstarrt in der Kälte |
| 4 | 400 cm³ Petroläther-Benzol 1:1 | 85 mg blau, krystallisiert |
| 5 | 200 cm³ Petroläther-Benzol 1:1 | 330 mg violette Krystalle |
| 6 | 1000 cm³ Petroläther-Benzol 1:1 | 500 mg violette Krystalle |
| 7 | 300 cm³ Petroläther-Benzol 1:1 | 40 mg violett, schmierig |
| 8 | 500 cm³ Methanol | 1200 mg braunes, zähes Öl |

In einem zweiten Ansatz wurden 21,5 g Säure in gleicher Weise behandelt. Man erhielt 5,1 g neutrales Dehydrierungsprodukt.

Die Neutralteile aus beiden Ansätzen wurden vereinigt und an 300 g neutralisiertem Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert.

### 5,6-Tetramethylen-azulen (VI).

Aus den blauen Fraktionen 2—4 liessen sich durch Umkrystallisieren 290 mg des Azulens VI vom Smp. 69—70° abtrennen. Die Mutterlaugen lieferten nach erneutem Chromatographieren und Umkrystallisieren weitere 200 mg Krystalle. Zur Analyse wurde dreimal umkrystallisiert; die blauen, schwach violettstichigen Schuppen schmolzen bei 70—71°. Zur Analyse wurde 4 Tage im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

3,592 mg Subst. gaben 12,129 mg $CO_2$ und 2,513 mg $H_2O$

$C_{14}H_{14}$ Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,15 H 7,83%

Trinitro-benzolat. 20 mg des Azulens gaben mit 26 mg Trinitrobenzol in Alkohol 34 mg braune Nädelchen, die nach fünfmaligem Umkrystallisieren aus Feinsprit bei 116—117° schmolzen. Zur Analyse wurde 48 Stunden über Calciumchlorid getrocknet.

3,416 mg Subst. gaben 7,618 mg $CO_2$ und 1,353 mg $H_2O$

1,993 mg Subst. gaben 0,192 cm³ $N_2$ (20°, 732 mm)

$C_{20}H_{17}O_6N_3$ Ber. C 60,75 H 4,33 N 10,63%

Gef. „ 60,86 „ 4,44 „ 10,81%

Die Spektren des 5,6-Tetramethylen-azulens, sowie dessen Verteilungskoeffizient zwischen Toluol und Schwefelsäure sind im theoretischen Teil dieser Abhandlung besprochen (vgl. Fig. A und Tab. C und D).

### 5,6-Benz-azulen (VII).

410 mg der Fraktion 6 des oben beschriebenen Chromatogrammes wurden bei 90° Blocktemperatur im Hochvakuum sublimiert. Das sublimierte Produkt schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 159—159,5°. Zur Analyse wurde letzteres Produkt nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,658 mg Subst. gaben 12,630 mg $CO_2$ und 1,871 mg $H_2O$

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,22 H 5,75%

Trinitrobenzolat: 50 mg reines 5,6-Benz-azulen wurden mit 50 mg Trinitrobenzol in reinem Alkohol umgesetzt. Das Derivat (75 mg) zeigte sofort den konstanten Smp. von 137—137,5°. Zur Analyse wurde ein dreimal aus Feinsprit umkrystallisiertes Präparat 3 Tage im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

3,654 mg Subst. gaben 8,217 mg $CO_2$ und 1,119 mg $H_2O$

2,981 mg Subst. gaben 0,284 cm³ $N_2$ (17°, 730 mm)

$C_{20}H_{13}O_6N_3$ Ber. C 61,38 H 3,32 N 10,74%

Gef. „ 61,37 „ 3,43 „ 10,78%

Das Trinitrobenzolat lässt sich an Aluminiumoxyd spalten.

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

## Zusammenfassung.

Die Synthese des 5,6-Benz-azulens wird beschrieben, und es werden Vergleiche zwischen 1,2- und 5,6-Benz-azulen einerseits, Anthracen und Phenanthren anderseits gezogen.

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