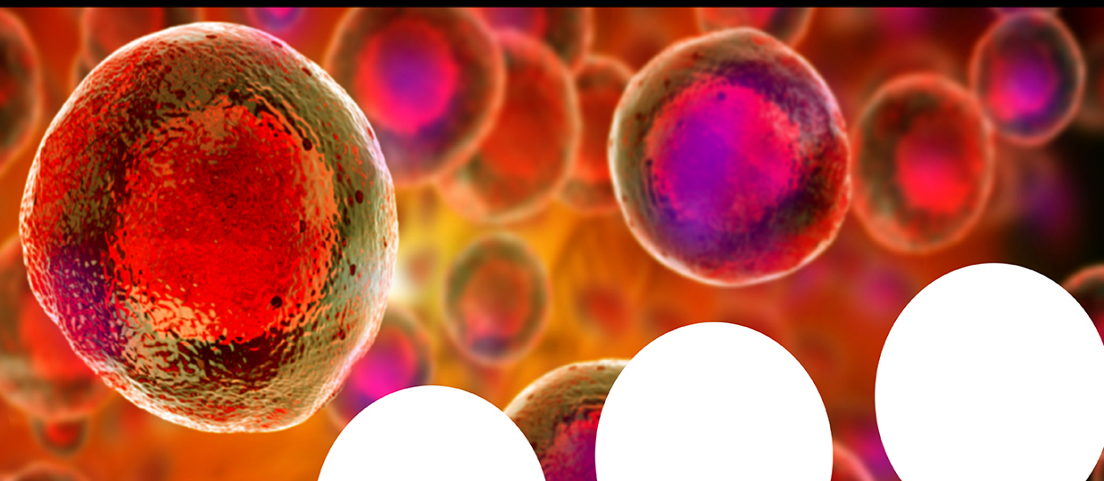


# Your research is important and needs to be shared with the world



## Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

**Submit your paper today.**



[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

*D-markierte Cyclooctatriene*

*d*<sub>2</sub>-Cyclooctatrien-(1.3.6) (Ia) und *d*<sub>2</sub>-Cyclooctatrien-(1.3.5) (IIa). — In einer Lösung von 10 g Cyclooctatetraen in 150 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 6 g Kalium gelöst und unter Eis-Kühlung mit 10 ccm D<sub>2</sub>O (99.7%) versetzt. Dann wurde in 1 l Eis-Wasser geschüttelt und mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen der Extrakte wurde das Pentan abgezogen und aus dem Rückstand Ia und IIa gaschromatographisch (Silbernitrat-Säule, 75°, 0.5 atü He) isoliert.

*d*<sub>2</sub>-Cyclooctatrien-(1.3.5) (IIb). — 200 mg-Proben IIa wurden in 200-ccm-Ampullen unter Vakuum (0.1 Torr) eingeschmolzen und bis zu 12 Stdn. auf 225° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch (Silbernitrat-Säule, 75°, 0.5 atü He) Cyclooctatrien-(1.3.5) abgetrennt.

Zur Kenntnis der Azulene, XIV<sup>1)</sup>DARSTELLUNG SUBSTITUIERTER GLUTACONDIALDEHYD-  
DERIVATE UND IHRE ÜBERFÜHRUNG IN AZULENE

von KLAUS HAFNER \* und KLAUS-DIETER ASMUS \*\*

*Herrn Professor Dr. Fritz Kröhnke mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Eingegangen am 12. Juni 1963

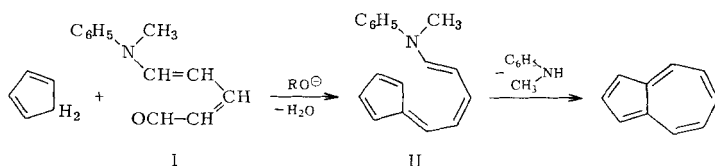
Die drei Picoline sowie 3-Chlor-pyridin reagieren mit Bromcyan in Gegenwart aromatischer Amine unter Ringaufspaltung. 3-Methyl- und 3-Chlor-pyridin liefern dabei mit *N*-Methyl-anilin offenkettige Cyanamid-Derivate. Einige in 4- bzw. in 2- und 4-Stellung substituierte Pyrylium-Salze lassen sich mit aromatischen Aminen ebenfalls in Glutacondialdehyd-Derivate überführen. Ferner wird die Darstellung von  $\omega$ -Amino-pentadienalen aus dem VILSMEIER-Komplex und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen beschrieben. Die Kondensation der neuen substituierten Glutacondialdehyd-Derivate mit Cyclopentadien führt zu im 7-Ring substituierten Azulenen.

In der I. Mitteilung<sup>2)</sup> berichteten wir über eine einfache Azulen-Synthese durch Kondensation des Cyclopentadiens mit 1-[*N*-Methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) („ZINCKE“-Aldehyd) (I):

\*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Univ. München, Karlstr. 2.

\*\*) Teil der Dissertation K.-D. ASMUS, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

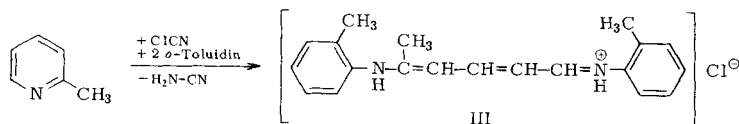
1) XIII. Mitteilung: K. HAFNER und K.-L. MORITZ, Liebigs Ann. Chem. **656**, 40 (1962).2) K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 (1957).



Ganz analog können bei Einsatz substituierter Cyclopentadiene im 5-Ring substituierte Azulene erhalten werden<sup>2)</sup>. Einige im 7-Ring alkylierte Azulene konnten dagegen nur durch direkte Umsetzung von substituierten *N*-Alkyl-pyridinium-Salzen mit Cyclopentadien-Natrium bei hohen Temperaturen in geringen Ausbeuten gewonnen werden<sup>3)</sup>. Allein durch eine Variante des geschiederten Synthesprinzips gelingt es, 4,6,8-trisubstituierte Azulene aus Cyclopentadien-Natrium mit 2,4,6-trisubstituierten Pyrylium-Salzen bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten darzustellen<sup>4)</sup>.

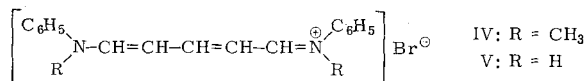
Um im 7-Ring *mono-* oder *disubstituierte* Azulene unmittelbar aus Cyclopentadienen durch Angliederung des 7-Rings zu synthetisieren, galt unser Interesse zunächst der Synthese substituierter  $\omega$ -Dialkylamino- bzw.  $\omega$ -Alkyl-arylamino-pentadienale.

Die Übertragung der von ZINCKE und Mitarbeitern<sup>5)</sup> aufgefundenen Pyridin-Aufspaltungsreaktion versagt bei substituierten Pyridinen, da diese mit 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol nur noch schwer oder überhaupt nicht zu den entsprechenden Pyridinium-Salzen reagieren.



Im Gegensatz dazu gelang es bereits KÖNIG<sup>6)</sup>,  $\alpha$ -Picolin mit Chlorcyan in Gegenwart von *o*-Toluidin in das Immonium-Salz III zu überführen. STRELL und ROST<sup>7)</sup> untersuchten die Aufspaltung des 3-Benzyl-pyridins,  $\gamma$ -Picolins sowie des 2,5-Lutidins und 2-Methyl-5-äthylpyridins mit Bromcyan in Gegenwart von *N*-Methyl-anilin und gelangten dabei zu den entsprechenden substituierten Immonium-Salzen vom Typ IV in sehr geringen Ausbeuten. Durch alkalische Hydrolyse dieser Aufspaltungsprodukte konnten jedoch die zu erwartenden substituierten  $\omega$ -Methylanilino-pentadienale nicht gewonnen werden.

Wir prüften erneut das Verhalten der drei Picoline sowie einiger di- und trialkylierter Pyridine gegenüber Bromcyan in Anwesenheit von *Anilin* und fanden, daß sich nur das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolin, weniger glatt das  $\alpha$ -Picolin zu den erwarteten Methyl-Deri-



3) K. HAFNER, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955); **70**, 419 (1958).

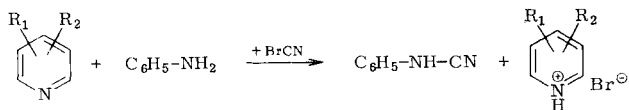
4) K. HAFNER und H. KAISER, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 140 (1958).

5) TH. ZINCKE und W. WÜRKER, *Liebigs Ann. Chem.* **338**, 107, 121 (1905).

6) W. KÖNIG, *J. prakt. Chem.* [2] **69**, 105, 134 (1904).

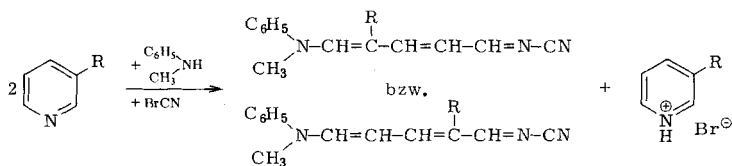
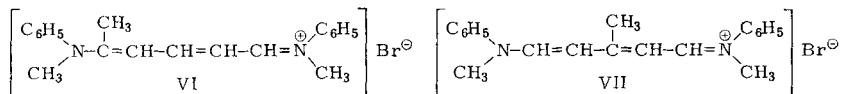
7) M. STRELL und K. ROST, *Chem. Ber.* **90**, 1905 (1957), und zwar S. 1916.

vaten des 1.5-Dianilino-pentadien-(1.3)-hydrobromids (V) umsetzen. Im Falle der mehrfach alkylierten Pyridine tritt unter diesen Bedingungen jedoch keine Aufspaltung des heterocyclischen Systems ein \*); vielmehr reagiert Anilin mit Bromcyan unter Bildung des *N*-Phenyl-cyanamids, wobei das substituierte Pyridin als HBr-Acceptor dient:



Überraschenderweise verlaufen dagegen die Umsetzungen der Picoline mit Bromcyan und *N*-Methyl-anilin recht unterschiedlich.

Während  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Picolin in geringer Ausbeute die zu erwartenden Anil-methobromide VI bzw. VII liefern, reagiert  $\beta$ -Picolin unter den gleichen Bedingungen nur mit 1 Mol *N*-Methyl-anilin unter Bildung des Cyanamid-Derivates VIII in etwa 60-proz. Ausbeute (bei Umsetzung von 2 Mol  $\beta$ -Picolin mit 1 Mol des Amins)<sup>8)</sup>.



VIII: R = CH<sub>3</sub>; IX: R = Cl

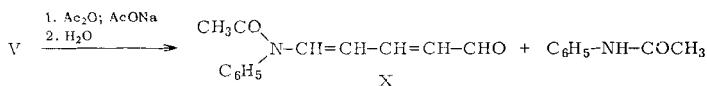
Analog führt die Umsetzung des 3-Chlor-pyridins mit Bromcyan und *N*-Methyl-anilin zu den Cyanamid-Derivaten IX, während 2-Chlor- oder 2-Methoxy-pyridin sowie 2-Formyl-pyridin, Nicotinsäure und  $\beta$ -Isopropenyl-pyridin unter diesen Bedingungen keine Ringaufspaltung erleiden.

Während sich die aus den Picolinen mit Bromcyan und Anilin gewonnenen Immonium-Salze vom Typ V nur mittels der von ZINCKE und SCHREYER<sup>9)</sup> für den Grundkörper V beschriebenen „acetylierenden Spaltung“ in die entsprechenden  $\omega$ -Acetanilido-pentadienale X überführen lassen, die zur Kondensation mit Cyclopentadien nicht befähigt sind, gelingt es leicht, die Aufspaltungsprodukte VII, VIII und IX mit  $2n Na_2CO_3$  in die entsprechend substituierten Derivate des 1-[*N*-Methyl-anilino]-

\*) M. STRELL, W. B. BRAUNBRUCK, W. F. FÜHLER und O. HUBER, Liebigs Ann. Chem. **587**, 177 (1959), gelang die Aufspaltung des 2.5-Lutidins mit Bromcyan und Anilin, doch geben die Autoren keine Ausbeuten für das erhaltene Dianil-hydrobromid an.

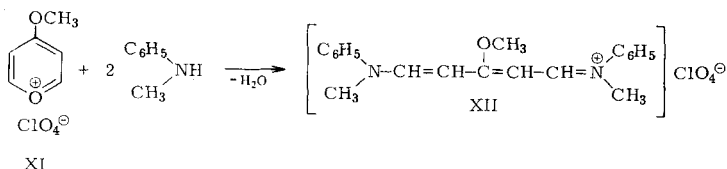
8) vgl. G. EBERT, Dissertation Techn. Hochschule Dresden 1913.

9) TH. ZINCKE und F. SCHREYER, Liebigs Ann. Chem. **353**, 380 (1907).

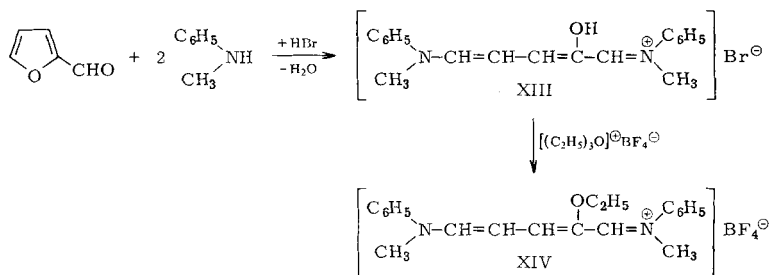


pentadien-(1.3)-als-(5) (I) umzuwandeln. Letztere lassen sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Cyclopentadien zu den Fulvenen vom Typ II kondensieren, die dann beim Erhitzen auf 200–300° — vorteilhaft in Benzidin oder 4.4'-Diaminodiphenylmethan — die zu erwartenden Azulene liefern. Wir stellten auf diesem Wege u. a. das bisher nur schwer zugängliche 5- und 6-Methyl-azulen dar.

Kettensubstituierte  $\omega$ -Aminopentadienale sollten sich auch durch Ringaufspaltung von Pyrylium-Salzen darstellen lassen. Diese reagieren mit Ammoniak oder primären Aminen unter Bildung von Pyridinen<sup>10)</sup> bzw. *N*-substituierten Pyridinium-Salzen<sup>11)</sup>. Durch Einwirkung von sekundären aliphatischen Aminen auf 4-Alkoxy-pyrylium-Salze erhielten ANKER und COOK<sup>12)</sup> 4-Dialkylamino-pyrylium-Salze. Mit sekundären aromatischen Aminen, wie z. B. mit *N*-Methyl-anilin, gelingt es dagegen recht leicht,



verschiedene einfach substituierte Pyrylium-Salze in die entsprechenden offenkettigen Glutacondialdehyd-Derivate zu überführen. 4-Methoxy-pyrylium-perchlorat<sup>4)</sup> (XI) reagiert mit der gegenüber aliphatischen Aminen schwächeren Base *N*-Methylanilin nicht unter Austausch der Alkoxygruppe, sondern liefert bereits bei Raumtemperatur in alkoholischer Lösung in 88-proz. Ausbeute das Anil-perchlorat XII. Im



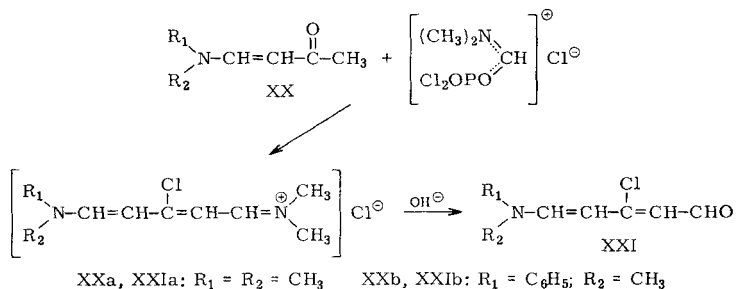
<sup>10)</sup> A. BAILYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 208 (1911); vgl. auch K. DIMROTH, Angew. Chem. **72**, 331 (1960).

<sup>11)</sup> W. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **438**, 115 (1924); W. SCHNEIDER und K. WEISS, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2445 (1928); W. SCHNEIDER und W. RIEDEL, ebenda **74**, 1252 (1941); K. DIMROTH, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **76**, 3. Heft (1953); K. DIMROTH, G. ARNOLDY, S. v. EICKEN und G. SCHIFFLER, Liebigs Ann. Chem. **604**, 221 (1957).

<sup>12)</sup> R. M. ANKER und A. H. COOK, J. chem. Soc. [London] **1946**, 117.



Crotonaldehyd erhielten wir eine in roten Nadeln kristallisierende, salzartige Verbindung der Summenformel  $C_{32}H_{42}Cl_2N_3O_3$ , deren Konstitution bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Mit  $NaClO_4$  in Methanol liefert diese in guter Ausbeute das bereits bekannte Perchlorat XIX, dessen alkalische Hydrolyse zum „ZINCKE-ALDEHYD“ (I) führt. Diese einfache Darstellungsmethode veranlaßte uns, auf dem gleichen Weg<sup>15)</sup> auch substituierte  $\omega$ -Amino-pentadienale zu synthetisieren. So wurden durch Umsetzung des 1-Dimethylamino- bzw. 1-[N-Methyl-anilino]-buten-(1)-ons-(3) (XXa, b)



mit Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid und anschließende Hydrolyse die entsprechenden *N,N*-disubstituierten 3-Chlor-1-amino-pentadienale XXIa, b erhalten<sup>15)</sup>. Vorversuche zeigten, daß auch weitere Substitutionsprodukte von I auf diesem Weg zugänglich sind.

Wir danken Herrn Professor Dr. K. ZIEGLER und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Den RÜTGERS-WERKEN AG, Castrop-Rauxel, danken wir für die uns überlassenen Pyridin-Derivate.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die Molekulargewichte wurden durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt. — Die Absorptionsspektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 aufgenommen.

#### Aufspaltung substituierter Pyridine mit Bromcyan in Gegenwart aromatischer Amine

*1-Methyl-1.5-dianilino-pentadien-(1.3)-hydrobromid.* — Zu 9.3 g (0.1 Mol) reinem, über NaOH getrocknetem  $\alpha$ -Picolin und 18.6 g (0.2 Mol) frisch destilliertem Anilin in 150 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren langsam 10.6 g (0.1 Mol) Bromcyan<sup>16)</sup> in 50 ccm absol. Äther. Das sich abscheidende rote Öl wird abgetrennt und in wenig Methanol/Wasser (2 : 1) heiß gelöst. Nach dem Erkalten kristallisieren 7 g (21%) des Salzes in roten Nadeln vom Schmp. 170° aus.  $C_{18}H_{19}BrN_2$  (343.3) Ber. N 8.16 Gef. N 7.91

*2-Methyl-1.5-dianilino-pentadien-(1.3)-hydrobromid.* — Analog der voranstehenden Vorschrift aus  $\beta$ -Picolin und Anilin. Rotviolette Nadeln vom Schmp. 169° (aus Methanol); Ausbeute 79% d. Th.  $C_{18}H_{19}BrN_2$  (343.3) Ber. N 8.16 Gef. N 8.13

<sup>15)</sup> vgl. Z. ARNOLD und J. ŽEMLIČKA, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 227.

<sup>16)</sup> R. SCHOLL, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1822 (1895).

*3-Methyl-1,5-dianilino-pentadien-(1.3)-hydrobromid*. — Analog voranstehender Vorschrift aus  $\gamma$ -Picolin und Anilin; dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 164–165° (aus Methanol); Ausbeute 82% d. Th.

$C_{18}H_{19}BrN_2$  (343.3) Ber. N 8.16 Gef. N 7.88

*1-Methyl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[anil-methobromid]* (VI). — Zu 9.3 g (0.1 Mol) reinem, über NaOH getrocknetem  $\alpha$ -Picolin und 21.5 g (0.2 Mol) frisch destilliertem *N-Methyl-anilin* in 250 ccm absol. Äther werden unter Rühren 10.6 g (0.1 Mol) *Bromcyan* in 50 ccm absol. Äther eingetropf. Nach mehreren Stunden scheidet sich ein rotes Öl ab, das in 50 ccm Methanol bei 50° gelöst wird. Diese Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt: 2.5 g (7%) rotviolette Nadeln vom Schmp. 143–144°.

$C_{20}H_{23}BrN_2$  (371.3) Ber. Br 21.53 N 7.54 Gef. Br 21.32 N 7.34

*3-Methyl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[anil-methobromid]* (VII). — Analog voranstehender Vorschrift aus  $\gamma$ -Picolin und *N-Methyl-anilin*. Rotviolette Nadeln vom Schmp. 147–149° (aus Methanol) (Lit.<sup>7)</sup> 145°. Ausbeute 9% d. Th.

$C_{20}H_{23}BrN_2$  (371.3) Ber. Br 21.53 N 7.54 Gef. Br 21.60 N 8.04

Daneben isoliert man aus der methanolisch-wäßrigen Lösung ca. 40% des eingesetzten  $\gamma$ -Picolins als  $\gamma$ -Picolin-hydrobromid und aus der äther. Phase neben  $\gamma$ -Picolin und *N-Methyl-anilin* ca. 15% *N-Phenyl-N-methyl-cyanamid* vom Schmp. 26° (Lit.<sup>17)</sup> 28°).

*2 (bzw. 4)-Methyl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-yliden-(5)-cyanamid* (VIII). — Zu 93 g (1 Mol) reinem, über NaOH getrocknetem  $\beta$ -Picolin und 53.5 (0.5 Mol) frisch destilliertem *N-Methyl-anilin* in 500 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren langsam 53 g (0.5 Mol) *Bromcyan* in 130 ccm absol. Äther. Nach ca. 4 Stdn. scheidet sich das Cyanamid-Derivat zusammen mit  $\beta$ -Picolin-hydrobromid als rotoranger Kristallbrei aus, der abgesaugt, zuerst mit Äther, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend aus Methanol oder Aceton umkristallisiert wird. Orange Nadeln vom Schmp. 145–146°; Ausbeute 75 g (67%).

$C_{14}H_{15}N_3$  (225.1) Ber. C 74.63 H 6.72 N 18.66

Gef. 74.57 6.86 18.32 Mol.-Gew. 221

*2 (bzw. 4)-Chlor-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-yliden-(5)-cyanamid* (IX). — Zu 11.3 g (0.1 Mol) reinem *3-Chlor-pyridin* und 5.4 g (0.05 Mol) frisch destilliertem *N-Methyl-anilin* in 100 ccm absol. Äther läßt man 5.3 g (0.05 Mol) *Bromcyan* in 30 ccm absol. Äther zulaufen. Nach ca. 24 Stdn. wird der entstandene Kristallbrei abgesaugt, mit Äther und mehrmals mit Wasser gewaschen und der verbleibende Rückstand aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert: 2 g (16%) orangefarbige Nadeln vom Schmp. 185–186°.

$C_{13}H_{12}ClN_3$  (245.6) Ber. C 63.54 H 4.92 N 17.10 Gef. C 63.56 H 5.70 N 16.87

#### *Darstellung substituierter $\omega$ -N-Methyl-anilino-pentadienale*

*3-Methyl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)*. — 6 g des *Immonium-Salzes VII* in 30 ccm Methanol werden mit 50 ccm *2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* 1 Stde. auf 50–60° erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 100 ccm Wasser und extrahiert mehrmals mit Äther. Die vereinigt-

<sup>17)</sup> O. WALLACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1872 (1899); R. SCHOLL, ebenda **33**, 1550 (1900).



ten Ätherauszüge werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der braunrote, zähe Rückstand wird mehrmals mit siedendem Petroläther (60–70°) extrahiert: 1.4 g (43%) gelbe Kristalle vom Schmp. 84°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$  (201.3) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.42 H 7.83 N 7.21

2 (bzw. 4)-Methyl-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5). — 22.5 g (0.01 Mol) des Cyanamid-Derivats VIII werden in 300 ccm Methanol suspendiert und mit 200 ccm 2n  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Rühren 8 Std. auf 40–50° erwärmt. Dabei löst sich VIII langsam auf. Dann wird das Methanol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol (Tierkohle) umkristallisiert: 6.8 g (34%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 86°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$  (201.2) Ber. C 77.58 H 7.51 N 6.96 Gef. C 77.81 H 7.79 N 7.17

2 (bzw. 4)-Chlor-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5). — Analog voranstehender Vorschrift aus dem Cyanamid-Derivat IX. Gelbe Nadeln vom Schmp. 126–127° (aus Methanol). Ausbeute 56% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClNO}$  (221.7) Ber. C 65.01 H 5.46 N 6.32 Gef. C 64.98 H 5.72 N 5.82

#### Aufspaltung von Furfurol und Pyrylium-Salzen mit N-Methyl-anilin

2-Äthoxy-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[anil-methoxyfluorborat] (XIV). — 9.6 g (0.1 Mol) frisch destilliertes Furfurol und 21.4 g (0.2 Mol) N-Methyl-anilin werden in 100 ccm Äthanol 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 26 g 63-proz. Bromwasserstoffsäure und fällt anschließend mit Äther: 26 g (70%) XIII in orangen Kristallen vom Schmp. 93–94° (aus Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}$  (373.3) Ber. N 7.51 Gef. N 7.23

7.5 g (0.02 Mol) XIII werden mit 4 g (0.02 Mol) Triäthylxoniumfluorborat<sup>18)</sup> in 50 ccm absol. Methylenchlorid umgesetzt. Nach 1 Stde. entfernt man das Lösungsmittel, wäscht den öligen Rückstand mit Äther und kristallisiert aus Methanol um: 6 g (74%) XIV in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 72°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{N}_2\text{O}$  (408.2) Ber. N 6.86 Gef. N 6.60

3-Methoxy-1-[N-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[anil-methoxyperchlorat] (XII). — 33.5 g (0.16 Mol) 4-Methoxy-pyrylium-perchlorat<sup>4)</sup> (XI) werden mit 35 g (0.33 Mol) frisch destilliertem N-Methyl-anilin in 120 ccm Äthanol umgesetzt. Dabei löst sich XI rasch unter Gelbfärbung der Lösung auf, und nach ca. 30 Min. kristallisieren gelbe Nadeln aus, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert werden: 55 g (83%) XII in gelben Nadeln vom Schmp. 152°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (406.9) Ber. C 59.04 H 5.70 Cl 8.72 N 6.89  
Gef. 58.64 5.74 8.23 6.67

3-Methoxy-1-[N-methyl-anilino]-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (XVIII). — 4 g (0.014 Mol) 2-Phenyl-4-methoxy-pyrylium-perchlorat<sup>4)</sup> (XVII) werden mit 1.5 g (0.014 Mol) N-Methyl-

<sup>18)</sup> H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1940).

*anilin* in 10 ccm Äthanol, wie für XII beschrieben, umgesetzt: 2 g (49%) XVIII als gelbe Kristalle vom Schmp. 118–119° (aus Methanol).

$C_{19}H_{19}NO_2$  (293.3) Ber. C 77.81 H 6.53 N 4.77  
Gef. 77.43 6.20 5.11 Mol.-Gew. 296

*ω-Amino-pentadienale aus α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen  
und „Vilsmeier-Komplexen“*

1-[*N-Methyl-anilino*]-pentadien-(1.3)-al-(5) („ZINCKE-Aldehyd“) (I). — a) *Verbindung* mit der *Bruttoformel*  $C_{32}H_{42}Cl_2N_3O_3$ : In eine Lösung des „Vilsmeier-Komplexes“ aus 13.5 g (0.1 Mol) *N-Methyl-formanilid* und 15.3 g (0.1 Mol) frisch destilliertem *Phosphoroxchlorid* in 50 ccm absol. Benzol tropft man bei 0° unter intensivem Rühren 7 g (0.1 Mol) frisch destilliertes *Crotonaldehyd* (Sdp. 102°). Man erwärmt die entstehende tiefrote Lösung ca. 2 Stdn. auf 30–40° und versetzt nach mehreren Stunden mit Wasser. Die sich ausscheidenden roten Nadeln werden aus *n*-Amylalkohol umkristallisiert: 6–7 g vom Schmp. 220–221°. — Die Verbindung gibt mit  $AgNO_3$  in wäßrig-alkoholischer Lösung einen Niederschlag von  $AgCl$ .

$C_{32}H_{42}Cl_2N_3O_3$  (587.6) Ber. C 65.40 H 7.21 Cl 12.07 N 7.15 O 8.17  
Gef. 64.93 7.25 11.87 7.50 8.23  
64.87 7.16 11.20 7.33 8.79

b) 1-[*N-Methyl-anilino*]-pentadien-(1.3)-al-(5) (I): 16 g der *Verbindung* vom Schmp. 220–221° werden in 100 ccm Methanol mit 20 g  $NaClO_4$  in 50 ccm Methanol umgesetzt. Nach ca. 2–3 Stdn. kristallisieren 12.4 g XIX als rote Nadeln aus; Schmp. 93–94° (aus Methanol). Der Mischschmelzpunkt mit authentischem 1-[*N-Methyl-anilino*]-pentadien-(1.3)-al-(5)-methyl-anil-perchlorat (Schmp. 94–95°) zeigt keine Depression. Die alkalische Hydrolyse<sup>2)</sup> von XIX liefert in 79-proz. Ausbeute I vom Schmp. 78°.

3-Chlor-1-dimethylamino-pentadien-(1.3)-al-(5) (XXIa). — In eine Mischung von 15.3 g (0.1 Mol) frisch destilliertem  $POCl_3$  und 30 ccm *Dimethylformamid* tropft man unter Rühren bei 0° langsam 11.3 g (0.1 Mol) 1-Dimethylamino-buten-(1)-on-(3)<sup>19)</sup> (XXa) in 10 ccm *Dimethylformamid*. Die rotbraune Mischung wird nach einigen Stunden mit Wasser versetzt und die dabei ausfallenden Harze abgesaugt. Das Filtrat wird mit 2*n*  $Na_2CO_3$  alkalisch gemacht, das sich ausscheidende Öl in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mehrmals mit Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach dem Abdampfen erhält man ein rotbraunes Öl, das durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  (neutral, Akt.-Stufe II) mit Äther gereinigt wird: 8 g (50%) XXIa als gelboranges Öl.

$C_7H_{10}ClNO$  (159.6) Ber. Cl 22.21 Gef. Cl 22.05

3-Chlor-1-[*N-methyl-anilino*]-pentadien-(1.3)-al-(5) (XXIb). — Analog voranstehender Vorschrift aus [*N-Methyl-anilino*]-butenon XXb (dargestellt analog XXa aus Hydroxymethylen-aceton-natrium und *N-Methyl-anilinhydrochlorid*, hellrotes Öl vom Sdp.<sub>0.2</sub> 143–144°) und *Dimethylformamid/Phosphoroxchlorid*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 114–115°, Ausbeute 36% d. Th.

$C_{12}H_{12}ClNO$  (221.7) Ber. C 65.01 H 5.46 Cl 16.00 N 6.32  
Gef. 65.15 5.61 15.85 6.58

<sup>19)</sup> E. BENARY, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1573 (1930).

*Darstellung von im 7-Ring substituierten Azulen*

*5-Methyl-azulen.* — a) 1-[2 (bzw. 4)-Methyl-1-(*N*-methyl-anilino)-pentadien-(1.3)-yliden-(5)]-cyclopentadien: Aus 2 (bzw. 4)-Methyl-1-[*N*-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) und frisch destilliertem *Cyclopentadien* in Gegenwart von Natriumäthylat in Äthanol analog der für den unsubstituierten Aldehyd angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup>. Rotbraune Kristalle vom Schmp. 80° [aus Petroläther (60–70°)]. Ausbeute 72% d. Th.

$C_{18}H_{19}N$  (249.3) Ber. C 86.68 H 7.68 N 5.61 Gef. C 86.59 H 7.72 N 5.63

b) Das erhaltene Fulven wurde, wie für das Azulen beschrieben<sup>2)</sup>, in 5-Methyl-azulen überführt und gereinigt. Blaues Öl; Ausbeute 22% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 710 (169), 672 (198), 642 (388), 612 (357), 588 (405), 566 (307)  $m\mu$  ( $\epsilon$ )<sup>20)</sup>.

*Trinitrobenzolat*: Braunschwarze Nadeln vom Schmp. 143° (Lit.<sup>20)</sup> 143–144°.

*6-Methyl-azulen.* — a) 1-[3-Methyl-1-(*N*-methyl-anilino)-pentadien-(1.3)-yliden-(5)]-cyclopentadien: Aus 3-Methyl-1-[*N*-methyl-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5) und *Cyclopentadien* analog voranstehender Vorschrift a). Rotbraune Kristalle vom Schmp. 89° [aus Petroläther (60–70°)]; Ausbeute 64% d. Th.

$C_{18}H_{19}N$  (249.3) Ber. C 86.68 H 7.68 N 5.61 Gef. C 87.01 H 7.43 N 5.96

b) Die Umwandlung dieses Fulvens in das 6-Methyl-azulen erfolgte in der für das Azulen beschriebenen Weise<sup>2)</sup>: blauviolette Schuppen vom Schmp. 80–81° (aus Methanol, Lit.<sup>21)</sup> 83°); Ausbeute 26% d. Th. — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 679 (220), 644 (255), 615 (389), 587 (365), 564 (405), 544 (351), 525 (285)  $m\mu$  ( $\epsilon$ )<sup>21)</sup>.

*Trinitrobenzolat*: Braunschwarze Nadeln vom Schmp. 140° (Lit.<sup>21)</sup> 141–142°.

*6-Methoxy-azulen* (XVI). — a) 1-[3-Methoxy-1-(*N*-methyl-anilino)-pentadien-(1.3)-yliden-(5)]-cyclopentadien (XV): Eine Suspension von 40.6 g (0.1 Mol) des *Immonium-Salzes XII* in 100 ccm absol. Äthanol wird mit einer *Natriumäthylat*-Lösung aus 6.9 g (0.3 g-Atome) Natrium in 120 ccm absol. Äthanol 30 Min. auf 60° erwärmt. In die auf 0° abgekühlte gelbrote Lösung tropft man unter Rühren 7.3 g (0.11 Mol) frisch destilliertes *Cyclopentadien*. Nach etwa 24 Stdn. hat sich das *Fulven XV* als braunrotes Öl abgeschieden. Nach Zugabe von Wasser nimmt man das Öl in Benzol auf, trocknet die benzol. Lösung über  $Na_2SO_4$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Rückstand: 31 g *XV*, tiefrotes Öl.

b) Das *Rohfulven XV* wird in der für das Azulen beschriebenen Weise<sup>2)</sup> umgesetzt: 57% d. Th. *XVI* als rotviolette Kristalle vom Schmp. 82–83° (aus Äthanol). — *Absorptionsmaxima* (in *n*-Hexan): 632 (81), 600 (102), 573 (209), 548 (245), 530 (297), 513 (236)  $m\mu$  ( $\epsilon$ ).

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.55 H 6.37 Gef. C 83.57 H 6.21

*Trinitrobenzolat*: Rote Nadeln vom Schmp. 116–117°.

$C_{17}H_{13}N_3O_6$  (372.3) Ber. N 11.31 Gef. N 11.66

<sup>20)</sup> H. POMMER, Liebigs Ann. Chem. **579**, 47 (1953); K. H. HEINLEIN, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958.

<sup>21)</sup> P. A. PLATTNER und E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **30**, 910 (1947); K. H. HEINLEIN, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958.