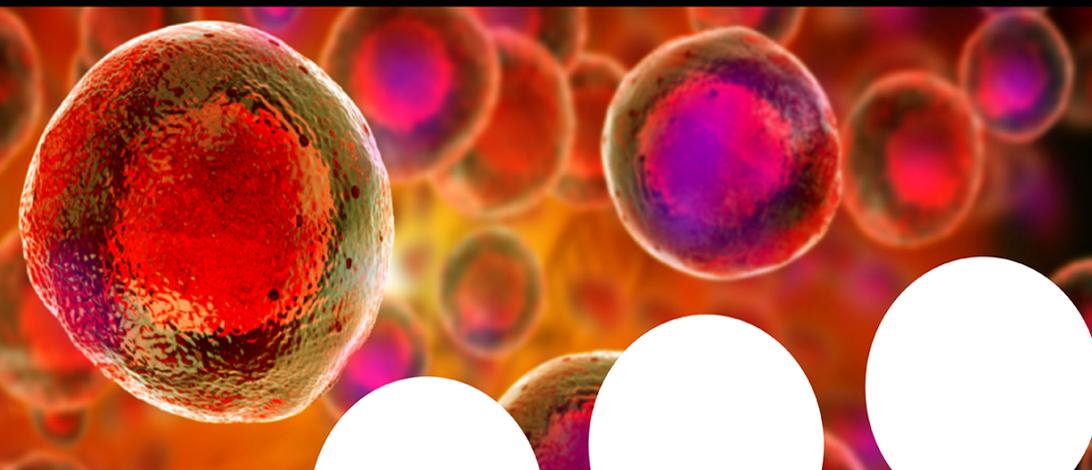


Your research is important and needs to be shared with the world



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

Zur Kenntnis der Azulene, V*

DIE NUCLEOPHILE SUBSTITUTION DES AZULENS

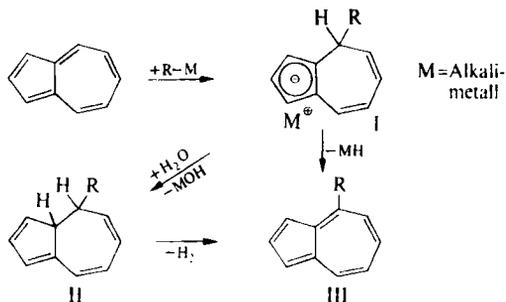
VON KLAUS HAFNER, CLAUS BERNHARD** und REINHOLD MÜLLER***

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 26. September 1961

Ebenso wie in 4- und 8-Stellung können Azulene auch an C-6 nucleophil substituiert werden. 4,8-Disubstituierte Azulene addieren alkalimetallorganische Verbindungen unter Bildung von 4,6,8-trisubstituierten Azuleniat-Salzen, die sich leicht in die entsprechenden Azulene überführen lassen. — Der Einfluß aromatischer Substituenten in 4- bzw. 8- und 6-Stellung des Azulens auf dessen Lichtabsorption wird diskutiert.

In der II. Mitteilung¹⁾ dieser Reihe berichteten wir über die nucleophile Substitution von Azulenen in 4- und 8-Stellung mit Hilfe alkalimetallorganischer Verbindungen. Dabei addiert sich die metallorganische Komponente formal an die cyclische Fulven-Doppelbindung des bicyclischen Systems, in dem das Carbeniaton an C-4 bzw. C-8 — die Positionen geringster Elektronendichte²⁾ — des positiv polarisierten 7-Rings tritt unter gleichzeitiger Ausbildung eines Cyclopentadienylanions. Die als Zwischenprodukte isolierten Metallverbindungen vom Typ I, die wir als *Azuleniat-Salze* bezeichnen wollen, lassen sich durch thermische Abspaltung von Metallhydrid direkt oder aber durch Hydrolyse zu Dihydro-azulenen II und nachfolgende Dehydrierung in 4- bzw. 8-substituierte Azulene III überführen.

*) IV. Mitteilung: K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 (1959).

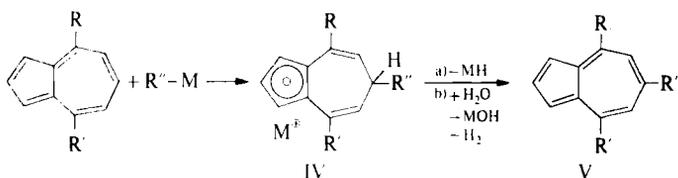
**) Teil der Dissertation C. BERNHARD, Univ. Marburg (Lahn) 1958.

***) Diplomarbeit R. MÜLLER, Univ. Marburg (Lahn) 1961.

1) K. HAFNER und H. WELDES, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957).2) R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948) [C. A. **43**, 7340 (1949)]; P. PULLMAN, M. MAYOT und G. BERTHIER, J. chem. Physics **18**, 257 (1950); A. JULG, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **52**, 377 (1955) [C. **1956**, 6619].

Wir haben auf diesem Wege im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf die Lichtabsorption des Azulens erstmals dargestellt: 4- α -Naphthyl-, 4- α -Pyridyl-, 4- α -Thienyl-, 4- α -Picolyl-, 4-Benzyl- und 4-tert.-Butylazulen.

Da nach den Berechnungen²⁾ der Elektronendichteverteilung im Azulen neben den C-Atomen 4 und 8 auch dem C-6 eine weniggleich geringere positive Teilladung zukommt, sollten in 4- und 8-Stellung bereits substituierte Azulene, entgegen früheren Vorstellungen¹⁾, ebenfalls noch die Fähigkeit besitzen, Carbeniat-Ionen an C-6 unter Bildung von Azuleniat-Salzen des Typs IV zu addieren. In der bereits beschriebenen Weise gelingt es nun tatsächlich, zahlreiche Alkalimetall-alkyle und -aryle an Azulene, die in 4- und 8-Stellung beliebig alkyliert oder aryliert sind, zu addieren und die dabei entstehenden Azuleniat-Salze IV in 4.6.8-trisubstituierte Azulene V überzuführen*).



Durch Umsetzung des Azulens mit alkalimetallorganischen Verbindungen lassen sich auf diesem Wege nacheinander in die 4-, 8- und 6-Stellung gleichartige (mit Ausnahme von drei Arylresten) oder verschiedene Substituenten einführen. Die bisher so dargestellten 4.6.8-trisubstituierten Azulene, die wir zum Vergleich außerdem aus 2.4.6-trisubstituierten Pyrylium-Salzen und Cyclopentadien-natrium bereiteten³⁾, zeigt Tabelle 1 (S. 38).

ABSORPTIONSSPEKTREN

Es ist bekannt, daß Arylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung des bicyclischen Systems einen anderen Einfluß auf die Lichtabsorption des Azulens im sichtbaren Gebiet ausüben als Alkylgruppen in diesen Positionen³⁻⁵⁾. In 4- bzw. 8-Stellung³⁾ bewirkt, wie der Phenylrest, auch der α -Naphthyl-Rest keine nennenswerte Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber denen des unsubstituierten Azulens (Abb. 1).

Dagegen verursacht die Phenylgruppe in 6-Stellung eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima des Azulens⁴⁾, während Alkylgruppen in dieser Position ebenso wie in 4- und 8-Stellung hypsochrom wirken. Der dem spektralen Verhalten

* Eine dabei früher [K. HAFNER, Vortragsber. in Angew. Chem. 73, 29 (1961)] beobachtete Substituentenwanderung konnten wir nicht bestätigen.

³⁾ K. HAFNER und H. KAISER, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1958).

⁴⁾ E. D. BERGMANN und R. IKAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 3135 (1958); H. POMMER und K.-D. MÖHLE, Arch. Pharmaz. 291, 23 (1958).

⁵⁾ PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta 24, 283 E (1941).

von Alkylgruppen entgegengerichtete Einfluß der Phenylgruppe in 6-Stellung sollte auf Grund der Elektronendichteverteilung im Azulen auch bei in 4- bzw. 8-Stellung entsprechend substituierten Azulenen zu beobachten sein, sofern die Substituenten mit dem Azulen in einer Ebene stehen. Diese Forderung wird, wie Modellbetrachtungen zeigen⁶⁾, von den bisher untersuchten 4-Aryl-azulenen nicht erfüllt, wohl dagegen von dem durch einen kleineren, ebenfalls aromatischen Rest substituierten 4- α -Thienyl-azulen. Tatsächlich sind im visuellen Spektrum dieses Azulens die Maxima gegenüber denen des unsubstituierten bicyclischen Systems um ca. 15 m μ

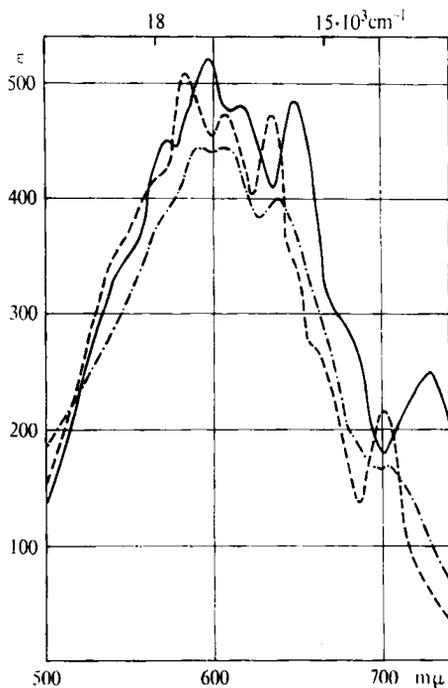


Abbildung 1

Absorptionsspektren⁷⁾ in n-Hexan von

- 4- α -Naphthyl-azulen
- · · 4- α -Pyridyl-azulen
- 4- α -Thienyl-azulen

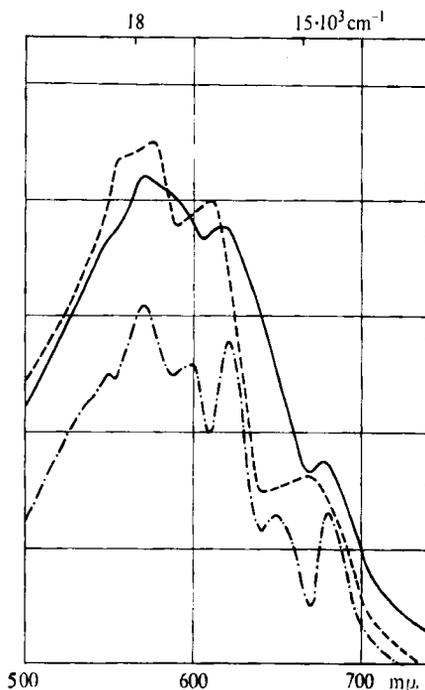


Abbildung 2

Absorptionsspektren⁷⁾ in n-Hexan von

- 4- α -Picolyl-azulen
- 4-Benzyl-azulen
- · · 4-tert.-Butyl-azulen

⁶⁾ Dissertation C. BERNHARD, Univ. Marburg (Lahn) 1958; vgl. auch E. HEILBRONNER, in D. GINSBURG, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience Publ., Inc., New York 1959, S. 239 ff.

⁷⁾ Die Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 aufgenommen. — Die Lage der Absorptionsmaxima sowie deren Extinktionen werden im experimentellen Teil angegeben.

bathochrom verschoben. Auch der α -Pyridyl-Rest in 4-Stellung bewirkt bereits eine bathochrome Verschiebung.

Die Spektren des 4-Benzyl- und 4- α -Picolyl-azulens zeigen, daß das aromatische System in diesen Substituenten keinen Einfluß über die Methylengruppe hinweg auf das Azulen-System ausübt (Abb. 2).

Die Spektren der dargestellten 4.6.8-trisubstituierten Azulene (Tab. 1) stehen mit den bekannten Gesetzmäßigkeiten in Einklang.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima der dargestellten 4.6.8-trisubstituierten Azulene

Azulen	Absorptionsmaxima in $m\mu$ (ϵ)
4.6.8-Trimethyl-	649 (180), 588 (405), 565 (450), 547 (480)
4.8-Dimethyl-6-äthyl-	650 (106), 588 (318), 564 (354), 546 (384)
4.6-Dimethyl-8-äthyl-	650 (87), 588 (317), 566 (351), 548 (385)
4.8-Dimethyl-6-n-propyl-	648 (100), 588 (370), 564 (420), 546 (460)
4.8-Dimethyl-6-n-butyl-	646 (110), 588 (350), 564 (390), 546 (420)
4.6-Dimethyl-8-n-butyl-	646 (110), 588 (340), 564 (385), 546 (420)
4.8-Dimethyl-6-phenyl-	664 (122), 604 (361), 564 (441)
4.8-Diphenyl-6-methyl-	672 (170), 609 (430), 570 (480)
4.8-Diphenyl-6-n-butyl-	674 (159), 609 (416), 571 (458)
4-Methyl-6.8-diphenyl-	680 (113), 618 (380), 578 (445)

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift: Die Umsetzungen der Azulene mit lithiumorganischen Verbindungen wurden in allen Fällen in der bereits beschriebenen Weise¹⁾ durchgeführt. Die Hydrolyse des zunächst sich bildenden Azuleniat-Salzes erfolgte ohne dessen Isolierung mit Methanol bei -70° . Die Dehydrierung wurde stets mit Chloranil*²⁾ unter Zusatz von Benzol oder Toluol bei ca. 50° vorgenommen, da sie rascher und mit höheren Ausbeuten verläuft als bei tiefen Temperaturen.

4- α -Naphthyl-azulen. — Aus α -Naphthyl-lithium³⁾ und Azulen. Violettblaue Kristalle vom Schmp. $182-183^\circ$ (aus Petroläther, Sdp. $60-70^\circ$). Ausbeute 21% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 700 (216), 658 (272), 636 (472), 607 (472), 585 (504), 563 (424), 544 (353) $m\mu$ (ϵ).

$C_{20}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 93.78 H 5.64 Mol.-Gew. 244

*¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (16. 12. 1961): Bei Verwendung von Tetrachlor-*o*-chinon anstelle von Chloranil erfolgt die Dehydrierung rascher und mit besseren Ausbeuten. Aus Azulen und Lithiumphenyl erhielten wir so das 4-Phenyl-azulen in 81-proz. Ausbeute gegenüber 62% d. Th. bei der Dehydrierung mit Chloranil.

³⁾ H. GILMAN, E. A. ZOELLNER und W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

4- α -Pyridyl-azulen. — Aus *α -Pyridyl-lithium*⁹⁾ und *Azulen*. Zähes, blaues Öl vom Sdp. 85—90°/5·10⁻⁴ Torr. Ausbeute 28% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 700 (166), 639 (399), 590 (440) m μ (ϵ).

C₁₅H₁₁N (205.2) Ber. N 6.83 Gef. N 6.72 Mol.-Gew. 178

Pikrat: Grüne, feine Kristalle vom Schmp. 167—169° (aus Aceton).

C₂₁H₁₄N₄O₇ (334.4) Ber. C 58.07 H 3.25 N 12.90 Gef. C 57.84 H 3.49 N 13.01

4- α -Thienyl-azulen. — Aus *Thienyl-lithium*¹⁰⁾ und *Azulen*. Blaues Öl (sublimiert bei 80°/10⁻⁴ Torr). Ausbeute 22% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 716 (247), 673 (296), 648 (482), 618 (487), 597 (520), 574 (446) m μ (ϵ).

C₁₄H₁₀S (210.3) Ber. S 15.25 Gef. S 15.48 Mol.-Gew. 217

Trinitrobenzolat: Braunschwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 99.5—100° (aus Äthanol).

C₂₀H₁₃N₃O₆S (423.4) Ber. C 56.73 H 3.09 N 9.93 Gef. C 56.62 H 3.04 N 9.69

4- α -Picolyl-azulen. — Aus *α -Picolyl-lithium*¹¹⁾ und *Azulen*. Blaues Öl. Leicht löslich in 2n H₂SO₄. Ausbeute 73% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 668 (159), 609 (399), 577 (444), 568 (423), 548 (360) m μ (ϵ).

C₁₆H₁₃N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.33 H 5.67 N 5.98 Mol.-Gew. 216

Trinitrobenzolat: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 129—130° (aus Äthanol).

C₂₂H₁₆N₄O₆ (432.4) Ber. C 61.11 H 3.73 N 12.96 Gef. C 61.77 H 3.79 N 12.86

4-Benzyl-azulen. — Aus *Benzyl-lithium*¹²⁾ und *Azulen*. Violettblaue Kristalle vom Schmp. 55—57° (aus Äthanol). Ausbeute 50% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 673 (173), 617 (374), 572 (419), 553 (369) m μ (ϵ).

C₁₇H₁₄ (218.3) Gef. Mol.-Gew. 222

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 125—127° (aus Äthanol).

C₂₃H₁₇N₃O₆ (431.4) Ber. C 64.03 H 3.97 N 9.74 Gef. C 63.73 H 4.23 N 9.77

4-tert.-Butyl-azulen. — Aus *tert.-Butyl-lithium*¹³⁾ und *Azulen*. Violettblaue Kristalle vom Schmp. 98—99° (aus Äthanol). Ausbeute 22% d. Th. — Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 684 (140), 648 (141), 623 (288), 592 (276), 569 (310), 547 (254) m μ (ϵ).

C₁₄H₁₆ (184.3) Gef. Mol.-Gew. 198

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 142—143° (aus Äthanol).

C₂₀H₁₉N₃O₆ (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.58 Gef. C 59.87 H 4.90 N 10.46

4.6.8-Trimethyl-azulen. — Aus *Methyl-lithium* und *4.8-Dimethyl-azulen*¹⁾. Schwarzviolette Kristalle vom Schmp. 82° (aus Methanol; Lit.³⁾: 81—82°). Ausbeute 69% d. Th. Nach Spektrum (Tab. 1) und Mischschmelzpunkt identisch mit 4.6.8-Trimethyl-azulen.

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 173—174° (aus Äthanol; Lit.³⁾: 173—174°).

⁹⁾ D. W. ADAMSON und J. W. BILLINGHURST, J. chem. Soc. [London] 1950, 1039.

¹⁰⁾ R. A. BENKESER und R. B. CURRIE, J. Amer. chem. Soc. 70, 1780 (1948); W. E. TRUCE und E. WELLSCH, ebenda 74, 5177 (1952).

¹¹⁾ K. ZIEGLER und H. ZEISER, Liebigs Ann. Chem. 485, 174 (1931).

¹²⁾ K. ZIEGLER und F. DERSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 448 (1931).

¹³⁾ P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 2804 (1955).

4.8-Dimethyl-6-äthyl-azulen. — a) Aus *4.8-Dimethyl-azulen*¹⁾ und *Äthyl-lithium*. Blauviolette Kristalle vom Schmp. 36–38° (aus Methanol). Ausbeute 59% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Gef. Mol.-Gew. 178

Trinitrobenzolat: Rotbraune Nadeln vom Schmp. 142° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.59 Gef. C 60.25 H 4.85 N 10.61

b) Aus *2.6-Dimethyl-4-äthyl-pyrylium-perchlorat* [dargestellt aus *2.6-Dimethyl-pyrylon*(4) und *Äthyl-magnesiumbromid* analog der Vorschrift von A. BAEYER und J. PICCARD¹⁴⁾] und *Cyclopentadien-natrium*³⁾. Blauviolette Kristalle vom Schmp. 36–38°, die mit dem unter a) dargestellten Azulen identisch sind. Ausbeute 35% d. Th., bez. auf eingesetztes *2.6-Dimethyl-pyrylon*(4).

4.8-Dimethyl-6-n-propyl-azulen. — a) Aus *4.8-Dimethyl-azulen*¹⁾ und *n-Propyl-lithium*. Violette, zähes Öl. Ausbeute 69% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{15}H_{18}$ (198.3) Gef. Mol.-Gew. 204

Trinitrobenzolat: Rotbraune Nadeln vom Schmp. 136° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{21}N_3O_6$ (411.1) Ber. C 61.31 H 5.11 N 10.22 Gef. C 61.00 H 5.00 N 10.17

b) Aus *2.6-Dimethyl-4-n-propyl-pyrylium-perchlorat* [dargestellt aus *2.6-Dimethyl-pyrylon*(4) und *n-Propyl-magnesiumchlorid* analog Lit.¹⁴⁾] und *Cyclopentadien-natrium*³⁾. Violette Öl, das mit der unter a) beschriebenen Verbindung identisch ist.

4.8-Dimethyl-6-n-butyl-azulen. — a) Aus *4.8-Dimethyl-azulen*¹⁾ und *n-Butyl-lithium*. Blauviolette Kristalle vom Schmp. 46–48° (aus Methanol). Ausbeute 66% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Gef. Mol.-Gew. 204

Trinitrobenzolat: Rotbraune Nadeln vom Schmp. 105° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{23}N_3O_6$ (425.4) Ber. C 62.11 H 5.40 N 9.88 Gef. C 61.46 H 5.66 N 10.12

b) Aus *2.6-Dimethyl-4-n-butyl-pyrylium-perchlorat* [dargestellt aus *2.6-Dimethyl-pyrylon*(4) und *n-Butyl-magnesiumchlorid* analog Lit.¹⁴⁾] und *Cyclopentadien-natrium*³⁾. Blauviolette Kristalle vom Schmp. 46–48° (aus Methanol), die mit dem unter a) beschriebenen Azulen identisch sind. Ausbeute 35% d. Th.

4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen. — Aus *4.8-Dimethyl-azulen*¹⁾ und *Phenyl-lithium*. Blaue Kristalle vom Schmp. 101° (Lit.³⁾: 100–101°). Ausbeute 46% d. Th. Auf Grund des Absorptionsspektrums (Tab. 1) und des Mischschmelzpunktes identisch mit *4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen*³⁾.

4.8-Diphenyl-6-methyl-azulen. — Aus *4.8-Diphenyl-azulen*¹⁾ und *Methyl-lithium*. Blaues, nicht sehr beständiges, zähes Öl. Ausbeute 33% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{23}H_{18}$ (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 94.11 H 6.03 Mol.-Gew. 301

¹⁴⁾ A. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. 384, 208 (1911).

4.8-Diphenyl-6-n-butyl-azulen. — Aus *4.8-Diphenyl-azulen*¹⁵⁾ und *n-Butyl-lithium*. Blaues, nicht sehr beständiges Öl. Ausbeute 36% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{26}H_{24}$ (336.5) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.50 H 6.88 Mol.-Gew. 327

4-Methyl-6.8-diphenyl-azulen. — Aus *4-Methyl-8-phenyl-azulen*¹⁾ und *Phenyl-lithium*. Blaues, zähes Öl, das auf Grund seines Absorptionsspektrums (Tab. 1) mit dem aus 2.4-Diphenyl-6-methyl-pyrylium-perchlorat und Cyclopentadien-natrium gewonnenen 4-Methyl-6.8-diphenyl-azulen³⁾ identisch ist. Ausbeute 40% d. Th.

$C_{23}H_{18}$ (294.4) Gef. Mol.-Gew. 288

4.6-Dimethyl-8-äthyl-azulen. — Aus *Äthyl-lithium* und *4.6-Dimethyl-azulen*¹⁵⁾ (dargestellt aus 6-Methyl-azulen¹⁶⁾ und Methyl-lithium). Violettes Öl. Ausbeute 51% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Gef. Mol.-Gew. 189

Trinitrobenzolat: Schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 127° (aus Äthanol).

$C_{20}N_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.59 Gef. C 59.80 H 4.65 N 10.78

4.6-Dimethyl-8-n-butyl-azulen. — Aus *4.6-Dimethyl-azulen*¹⁶⁾ und *n-Butyl-lithium*. Violettes Öl. Ausbeute 48% d. Th. — Absorptionsmaxima in Tab. 1.

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Gef. Mol.-Gew. 208

Trinitrobenzolat: Schwarzbraune Nadeln vom Schmp. 67° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{23}N_3O_6$ (425.4) Ber. C 62.11 H 5.40 N 9.88 Gef. C 62.15 H 5.15 N 9.60

¹⁵⁾ F. ŠORM, Z. ŠORMOVÁ und L. ŠEDIVÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. **12**, 554 (1947) [C. A. **42**, 7742 (1948)].

¹⁶⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); K. D. ASMUS, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1960; K. H. HEINLEIN, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958.