

Mapes

N e u e S y n t h e s e n u n d R e a k t i o n e n

i n d e r A z u l e n - R e i h e

Der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg
als Habilitationsschrift vorgelegt

von

Dr. Klaus Hafner

Marburg 1956

Die vorliegende Arbeit wurde im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d.Ruhr in den Jahren 1953 bis 1955 ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr.Dr.e.h. K a r l Z i e g l e r , möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken für die Anregung zu dieser Arbeit, die vielen wertvollen Hinweise und Ratschläge und ganz besonders für die überaus grosszügigen Mittel für die Durchführung der Experimente.

Meinen beiden verehrten akademischen Lehrern, Herrn Professor Dr.Dr.h.c. H. M e e r w e i n und Herrn Professor Dr.Dr.e.h. K. Z i e g l e r , bin ich für die Durchsicht des Manuskripts zu grossem Dank verpflichtet.

Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h danke ich für sein grosses Interesse an dieser Arbeit und für das freundliche Entgegenkommen, das mir die Fortführung dieser Untersuchungen am Chemischen Institut der Universität Marburg ermöglicht.

K.Hafner

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
I. Einleitung	1
II. <u>Die bisher beschriebenen Azulene-Synthesen</u>	3
1.) Durch transannulare Cyclisierung des 10-Rings	3
2.) Durch Ringerweiterungsreaktionen	4
3.) Durch Cyclisierungsreaktionen	7
III. <u>Ein neues Prinzip der Azulene-Synthese</u> <u>(ohne Dehydrierung)</u>	11
1.) Problemstellung	11
2.) Die Kondensation des Glutacondialdehyds mit Cyclopentadien	12
3.) Die Ringschlussreaktion des Fulvens zum Azulene	16
4.) Die Synthese substituierter Azulene	19
a) Die Synthese substituierter Cyclopentadiene	20
b) Die Überführung substituierter Cyclopentadiene in im 5-Ring substituierte Azulene	23
c) Die Synthese von im 7-Ring substituierten Azulenen	28
IV. <u>Die unmittelbare Synthese von Azulene aus einfachen</u> <u>Pyridin- und Cyclopentadien-Derivaten</u>	29
V. <u>Die Reaktion der Azulene mit metallorganischen</u> <u>Verbindungen</u> <u>Synthesen von in 4- sowie in 4- und 8-Stellung</u> <u>substituierten Azulenen</u>	36
1.) Überblick	36
2.) Synthese von in 4-Stellung substituierten Azulenen	36
a) Die Reaktion lithiumorganischer Verbindungen mit Azulene	39
b) Die Dehydrierung von Dihydro-alkyl-azulenen	39
c) Die Reaktion von natrium-, kalium-, magnesium- und aluminiumorganischen Verbindungen mit Azulene	44
3.) Synthese von in 4- und 8-Stellung disubstitu- ierten Azulenen	46

VI. <u>Die Reaktion der Azulene mit Carbonium-Salzen</u>	
<u>Synthese von im 5-Ring substituierten Azulenen</u>	53
Zusammenfassung	60
 <u>Beschreibung der Versuche</u>	
I. Versuche zur Kondensation des Cyclopentadiens mit Glutacondialdehydderivaten	63
II. Überführung des 1-N-Methylanilino-pentadien-(2,4)- yliden-1-cyclopentadien-2,4 in Azulen	66
III. Die Darstellung von monosubstituierten Cyclopen- tadienen	70
IV. Die Darstellung von in 1-Stellung substituierten Azulenen	73
V. Die Darstellung von Azulonen aus quartären Pyridi- niumsalzen und Cyclopentadien-natrium	78
VI. Die Darstellung von substituierten Azulenen mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen	83
VII. Die Darstellung von substituierten Azulenen mit Hilfe von Carboniumsalzen	98

I. Einleitung.

Schon vor fast 500 Jahren wurde die starke Blaufärbung gewisser ätherischer Öle beobachtet¹⁾ und lange ist es bekannt, dass verschiedene farblose ätherische Öle sich blau färben, wenn man sie geeigneten Operationen, wie Erhitzen auf höhere Temperaturen oder Behandlung mit Säuren, unterwirft. Die diese blaue Farbe verursachenden Verbindungen werden Azulene genannt, nachdem S. P i e s s e²⁾ 1864 die von ihm isolierten blauen Anteile des Kamillenöls so bezeichnete. Heute kennt man weit über 260 ätherische Öle, die Azulene oder azulenliefernde Vorstufen enthalten. Ausserdem wurden Azulene in geringen Mengen auch bei der Destillation von Braunkohlengeneratorsteer³⁾, bei der Pyrolyse gewisser Hydroaromaten⁴⁾, bei der Polymerisation von Acetylen⁵⁾ sowie im Schwangerenharn⁶⁾ und im Tabakrauch⁷⁾ aufgefunden.

Über die Konstitution der Azulene konnte sehr lange Zeit hindurch nichts ausgesagt werden, da ihre Isolierung in reiner Form nicht möglich war. Erst die Beobachtung A. E. S h e r n d a l ' s⁸⁾ im Jahre 1915, dass die Träger der blauen Farbe in den ätherischen Ölen mit starken Mineralsäuren Additionsverbindungen bilden, woraus sie durch Verdünnung mit Wasser wieder abgeschieden werden können, ermöglichte zum ersten Mal ihre Darstellung in reiner Form und damit die genauere Untersuchung dieser Verbindungen.

1) Saladini Asculi, Compendium Aromatariorum, Venetii 1488

2) C.r. 57, 1016 (1864).

3) J. Herzenberg, S. Ruhemann, B. 58, 2249 (1925);

S. Ruhemann, K. Lewy, B. 60, 2459 (1927).

4) R. Schwarz, D. Pflugmacher, J. pr. (2) 156, 205 (1940).

5) Schweizer Patent 240614 (16.4.1946); Chem. Abstr. 43, 6644 a (1949); W. Reppe, O. Schlichting, H. Meister, A. 560, 93 (1948); P. Schläpfer, O. Stadler, Helv. 9, 185 (1936).

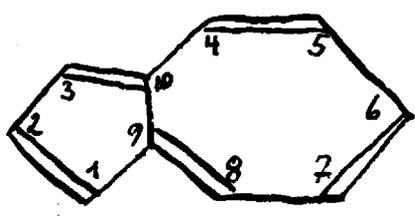
6) V. Prelog, B. Vaterlaus, Helv. 33, 2862 (1950).

7) S. Ikeda, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio) 42, 80 (1947); Chem. Abstr. 43, 8100 g (1949).

8) Am. Soc. 57, 167, 1537 (1915).

Insbesondere die Arbeiten von L. R u z i c k a und E. A. R u d o l p h ⁹⁾ sowie von L. R u z i c k a und A. J. H a a g e n - S m i t ¹⁰⁾ lieferten einen bedeutenden Beitrag zur Konstitutionsaufklärung der Azulene. L. R u z i c k a und E. A. R u d o l p h kamen 1926 zu der bemerkenswerten Schlussfolgerung, dass es sich bei den Azulenen um eine "bisher unbekannte Gruppierungsart von 5 Kohlenstoffdoppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen Kohlenstoffgerüst handelt, das mit dem mancher Sesquiterpene im nahem Zusammenhang steht, wenn nicht mit ihm identisch ist".

Im Jahre 1936 konnten A. St. P f e u und Pl. A. P l a t t n e r ¹¹⁾ die Struktur des Azulens als die eines Bicyclo-(0,3,5)-decapentaens-(1,3,4,6,8) aufklären und durch Synthese beweisen.



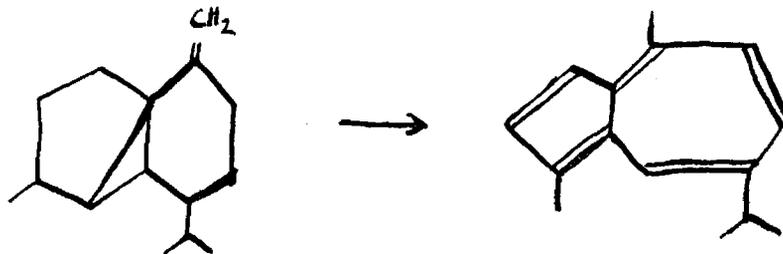
Verfolgt man eingehender die Forschungsergebnisse der letzten 20 Jahre auf dem Gebiet der Azulene-Chemie ¹²⁾, so fällt folgendes auf:

Es sind sehr viele Azulene dargestellt worden und man verfügt über eine beträchtliche Kenntnis ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Allein, alle bisher bekanntgewordenen Azulen-Synthesen verlaufen unrationell und gestatten die Herstellung von Azulenen nur mit sehr geringen Ausbeuten.

9) Helv. 9, 118 (1926).
 10) Helv. 14, 1104 (1931).
 11) Helv. 19, 858 (1936).
 12) M. Gordon, The Azulenes, Chem.Rev. 50, 127-200 (1952)
 (Zusammenfassung der Ergebnisse der Azulene-Chemie bis 1950) W. Treibs, W. Kirchhof, W. Ziegenbein; Fortschritte der Azulene-Chemie seit 1950, Fortsch.chem.Forsch. Bd. 3, 334-410 (1955).

II. Die bisher beschriebenen Synthesen von Azulenen.

Ausser der Gewinnung von Azulenen aus natürlich vorkommenden Produkten, im wesentlichen durch dehydrierende Umwandlung von Sesquiterpenen, wie z.B. die Überführung des Aromadendrens in Guajazulen¹³⁾



wurden zahlreiche Synthesen zur Darstellung des Azulens selbst wie auch vieler seiner Substitutionsprodukte beschrieben. Die dabei angewandten Darstellungsverfahren lassen sich auf folgende Grundsynthesen zurückführen:

1.) Durch transannulare Cyclisierung des 10-Rings.

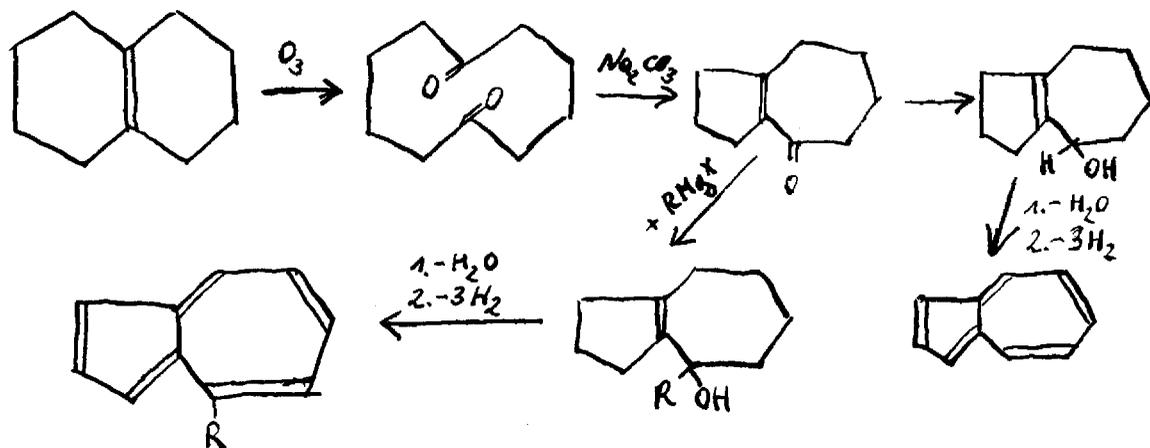
A. St. P f a u und Pl. A. P l a t t n e r¹¹⁾ gingen bei der konstitutionsbeweisenden, ersten Totalsynthese von dem von W. H ü c k e l und C. S c h n i t z e p a h n¹⁴⁾ durch Ozonspaltung aus 9,10-Oktalin und intramolekularer Aldolkondensation des gebildeten 1,6-Cyclodecandions dargestellten Cyclopenteno-cycloheptanon aus. Durch Umsetzung dieses Ketons mit Grignard-Verbindungen sowie nachfolgender Wasserabspaltung und Dehydrierung mit Schwefel oder Nickel werden in 4-Stellung substituierte Azulene erhalten¹¹⁾. Die gleichen Autoren stellten später aus dem Cyclopenteno-cycloheptanon durch Reduktion des Ketons zum entsprechenden Alkohol, Wasserabspaltung und Dehydrierung erstmals den Grundkörper der Verbindungsklasse, das Azulene, dar¹⁵⁾.

13) W. Treibs, H.M. Barchet, A. 566, 89 (1950).

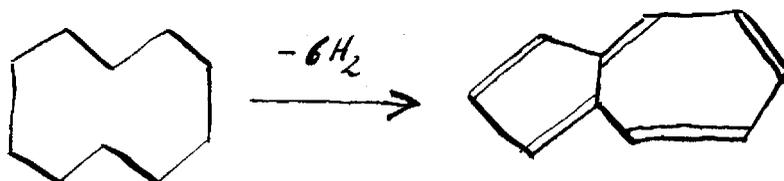
14) K. 474, 128 (1929); B. 66, 563 (1933);

A. 505, 274 (1933).

15) Helv. 20, 224 (1937).

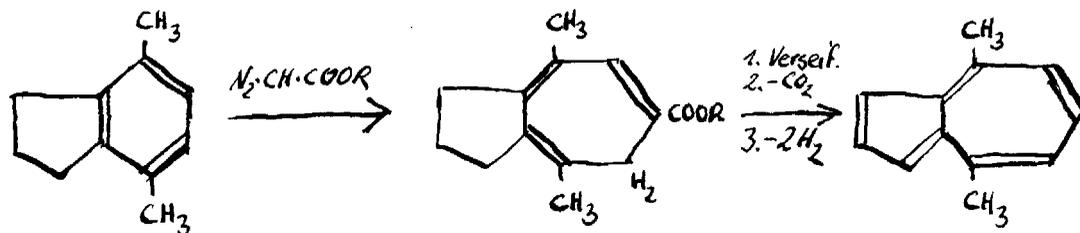


Im Prinzip ähnlich läuft die neuerdings von V. P r e l o g und K. S c h e n k e r ¹⁶⁾ beschriebene Cyclodehydrierung von Cyclodecan und Cyclodecanderivaten an einem Al_2O_3 -Pd-Kohlenkontakt, wobei die Azulenausbeuten maximal 20% betragen.



2.) Durch Ringweiterungsreaktionen.

Die bis heute für die Herstellung von vielen Azulenen meistens angewandte Methode, die Ringweiterung von Indanen zu Hydroazulenen mittels thermisch zerfallenden Diazoessigesters nach B u c h n e r ¹⁷⁾ wendeten P l a t t n e r und J. W y s s ¹⁸⁾ an, um das 4,7-Dimethylindan in das 4,8-Dimethylazulen zu überführen.

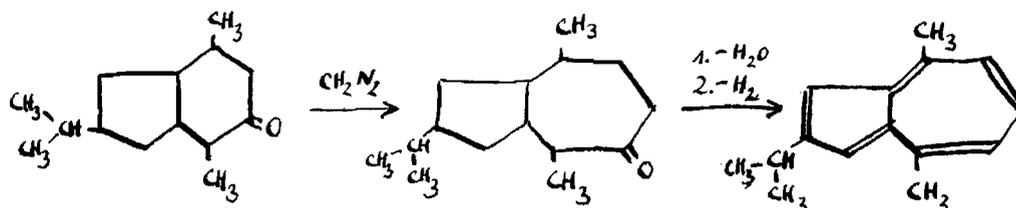


16) Helv. 36, 1181 (1953).

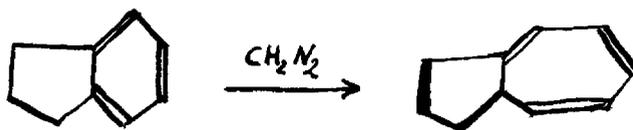
17) B. 34, 982 (1901).

18) Helv. 24, 485 (1941).

Auch die Ringerweiterung cyclischer Ketone oder Aromaten mit Diazomethan nach H. M e e r w e i n ¹⁹⁾ wurde zur Synthese von Azulenen ausgenutzt. P. R. C o a t s und J. W. C o o k ²⁰⁾ stellten durch Einwirkung von Diazomethan auf Bicyclo-(0,3,4)-2-isopropyl-4,7-dimethylnonanon-(6) das 2-Isopropyl-4,8-dimethylazulen dar.



Unabhängig voneinander behandelten W.v.B. D o e r i n g und Mitarbeiter ²¹⁾, S u k h D e v ²²⁾, K. A l d e r und P. S c h m i t z ²³⁾ sowie W. T r e i b s ²⁴⁾ Hydrinden im U.V.-Licht mit Diazomethan und erhielten Tetrahydroazulene.



W. T r e i b s und M. Q u a r g ²⁴⁾ konnten Diazoketone photochemisch sowie auch thermisch mit Hydrinden und seinen Homologen zu Hydroazulenenketonen umsetzen und nach deren Dehydrierung Acylazulene erhalten.



19) D.R.P. 579 309 (1935); *Frdl.* 20, 387; *C.* 1935 II, 1758.

20) *Soc.* 1943, 559.

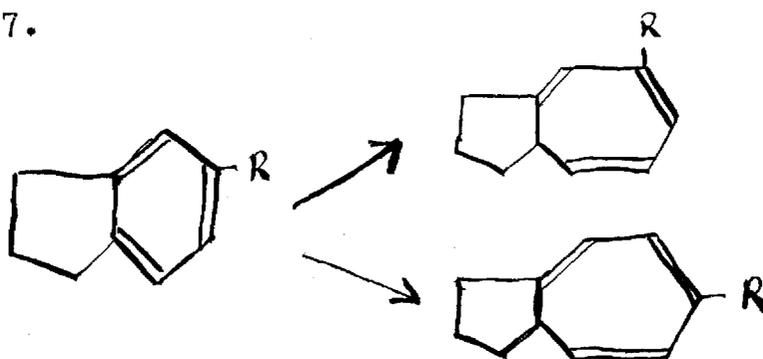
21) *Am. Soc.* 75, 2386 (1953).

22) *Ind. Soc.* 30, 729 (1953).

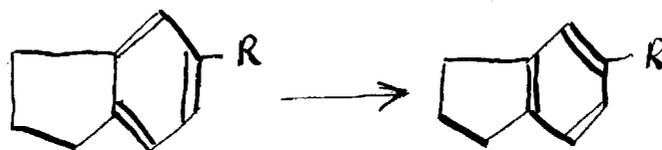
23) *B.* 86, 1539 (1953).

24) *Z. angew. Ch.* 67, 76 (1955).

Diese Methoden, bei denen zerfallende Diazoverbindungen mit Aromaten vom Hydrindentyp reagieren, haben häufig den Nachteil mehrfacher Anlagerungsmöglichkeit der Diazoverbindungen an das aromatische System. Sie führen daher zu Isomerengemischen ²⁵⁾²⁶⁾. Die Konstitution des Ringerweiterungsproduktes, ist dann unklar, wenn Hydrindene als Ausgangsmaterial dienen, die in 5- oder 6-Stellung substituiert sind. Bei in 5-Stellung substituierten Indanen kann in der Endstufe der Substituent entweder am C-Atom 5 oder 6 stehen, im anderen Falle am C-Atom 6 oder 7.



Es ist bei diesen Reaktionen wesentlich, welche der beiden mesomeren Grenzformen des substituierten Indans mit der entsprechenden Diazoverbindung reagiert.



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von H. A r n o l d ²⁶⁾ in die Azulen-Chemie eingeführte Ringerweiterung nach N. J. D e m j a n o w ²⁷⁾, der Überführung primärer cyclischer Amine mit Hilfe von salpetriger Säure in cyclische Alkohole mit erweitertem Ring. Auf diese Weise

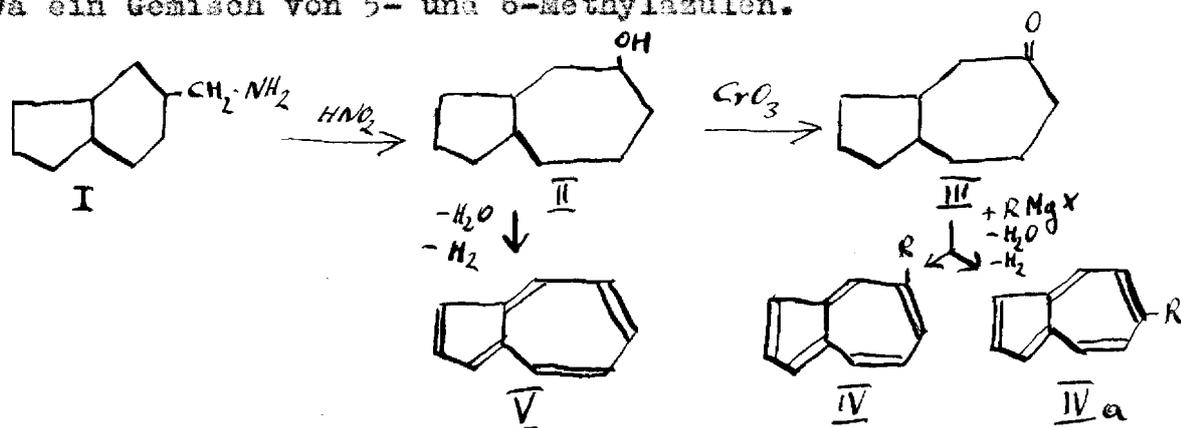
25) Pl.A.Plattner u.H.Ronninger, Helv. 25, 590 (1942).

26) H.Arnold, B. 76, 777 (1943).

27) B. 40, 4393 (1907); C. 1901, II, 335; I, 828;

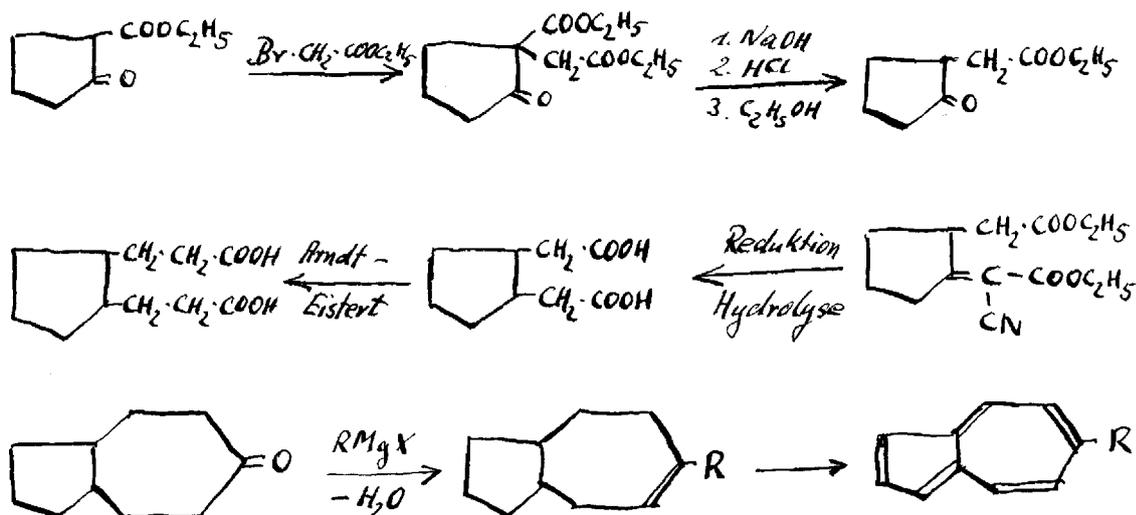
C. 1904, I, 1214.

erhielt man, ausgehend vom 5-[Aminomethyl]-hexahydroindan, Azulen (I→II→V) bzw. auf dem Weg I→II→III→IV; IVa ein Gemisch von 5- und 6-Methylazulen.



3.) Durch Cyclisierungsreaktionen.

Die cyclisierende Angliederung des 7-Rings an den 5-Ring dient besonders zur Darstellung von im 7-Ring substituierten Azulenen. F. S o r m und J. F a j k o s ²⁸⁾ sowie P l . A . P l a t t n e r und A . S t u d e r ²⁹⁾ stellten als erste auf diesem Wege unabhängig voneinander ausgehend von Cyclopentanencarbonsäureestern über mehrere Stufen 6-Methylazulen her.

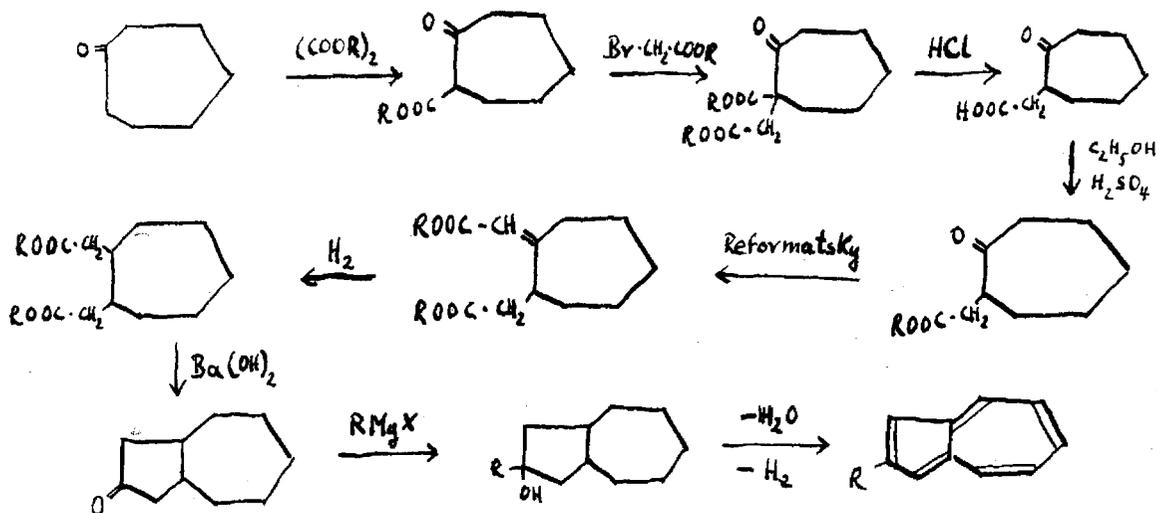


Die cyclisierende Angliederung des 5-Rings an den 7-Ring führten erstmals P l . A . P l a t t n e r , A . F ü r s t

²⁸⁾ Coll. czechoslov. Commun. 12, 81 (1947).

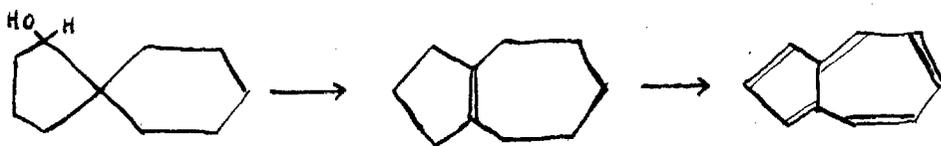
²⁹⁾ Helv. 29, 143 (1946).

und K. J i r a s e k ³⁰⁾ durch und erhielten ausgehend vom Cycloheptanon über viele Zwischenstufen β -Äthyl- und β -Isopropyl-azulen.



Schliesslich sei noch bemerkt, dass es kürzlich W. B a - k e r und Mitarbeitern ³¹⁾ gelang, bei der Druckhydrierung von Naphtalin oder Tetralin bei hohen Temperaturen an Molybdän- oder Wolframsulfidkontakten als Nebenprodukt Dekahydroazulen zu erhalten, das bei der Dehydrierung Azulen ergab.

M. M. J a c q u i e r und H. C h r i s t o l ³²⁾ konnten durch Retropinakulinumlagerung eines Spirans, des Penta-methylen-, -cyclopentanolis, in 85%iger Ausbeute Oktahydroazulen synthetisieren, das sie zum Azulen dehydrierten.



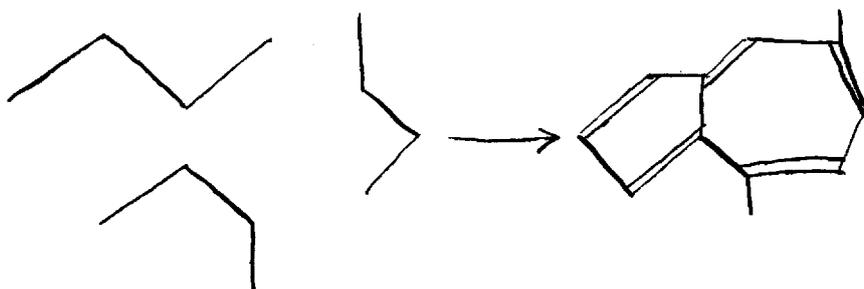
Durch dehydrierende Cyclopolymerisation von Buten unter den Bedingungen der Polymerbenzinhherstellung erhielten

30) Helv. 19, 730 (1946); Helv. 19, 740 (1946).

31) Soc. 1953, 4149.

32) Bl. 20, 917 (1953).

W. T r e i b s und R. K l i m k e ³³⁾ 4,7-Dimethylazulen.



Die g e m e i n s a m e E i g e n t ü m l i c h -
k e i t aller dieser Synthesen ist, dass sie über
hydrierte Azulene führen und dass in ihrem Verlauf de-
hydriert werden muss.

Die Mehrzahl der bisher ausgeführten Dehydrierungsreak-
tionen dieser mehr oder weniger ungesättigten Azulen-
vorstufen werden in Gegenwart von Kontakten wie Schwefel,
Selen, Nickel oder Platinmetallen in der festen, flüs-
sigen oder Dampf-Phase bei Temperaturen zwischen 200
und 350° und einer in weiten Grenzen schwankenden Ver-
weilzeit der zu dehydrierenden Verbindungen am Kontakt
ausgeführt. Dabei geht ein grosser Teil des eingesetzten,
nicht immer sehr stabilen Materials durch Polymerisation
oder Verkohlung verloren, ein Teil des bereits entstan-
denen Azulens lagert sich in das thermodynamisch begün-
stigte Naphthalinsystem um³⁴⁾ und ausserdem tritt
häufig eine Substituentenwanderung³⁵⁾, besonders im
5-Ring von der 1- zur 2-Stellung ein.

Die Ausbeuten bei diesen Dehydrierungsreaktionen sind
stets sehr niedrig und betragen bei allen bekannten
Synthesen selten mehr als 10%, meistens nur einige wenige
Prozente bzw. nur Bruchteile eines Prozents der theore-
tisch möglichen Ausbeute.

33) A. 586, 212 (1954).

34) E.Heilbronner, Pl.A.Plattner, K.Wieland, Exp. 3, 70(1947);
J.R.Nunn, Soc. 1950, 1352.

35) Pl.A.Plattner u.Mitarbeiter, Helv. 19, 1604 (1946);
Helv. 25, 1910 (1950); W.Herz, Am.Soc. 72, 73 (1953).

Auch die in neuerer Zeit in der Literatur beschriebenen Dehydrierungsmethoden für Polyhydroazulene liefern keine wesentlich besseren Ergebnisse.

E. Kovats, Pl. A. Plattner und H. Günthard³⁶⁾ gelang es zwar kürzlich, bei der Durchführung quantitativer Dehydrierversuche an verschiedenen Polyhydroazulenen mit neuartigen Palladium-Kohle-Katalysatoren Ausbeuten bis zu 60% an Azulen zu erhalten, doch gestattet dieses Verfahren nur die Darstellung sehr geringer Azulenmengen, da die Raum-Zeit-Ausbeute überaus klein ist.

W. Treibs³⁷⁾ gelang die Dehydrierung von Hydroazulenen mit Halogen (Jod oder Brom) in Nitrobenzol ebenfalls nur mit geringen Ausbeuten. Mit dem von R. T. Arnold und G. J. Collins³⁸⁾ als mildes Dehydrierungsmittel empfohlenen Chloranil konnten W. Treibs und Mitarbeiter³⁹⁾ einige Polyhydroazulene bei Temperaturen wenig über 100° mit Ausbeuten von 30 bis 45% dehydrieren.

Die Darstellung von Azulenen in grösseren Mengen ist infolge der nur mit unbefriedigenden Ausbeuten verlaufenden Dehydrierungsreaktionen und der häufig nicht leicht darstellbaren Ausgangsprodukte nach allen bisher bekannten Synthesen nur unter erheblichem Aufwand und bei sehr grossen Verlusten des eingesetzten Materials möglich.

36) *Helv.* 37, 983 (1954).

37) *A.* 576, 110 (1951).

38) *Am. Soc.* 61, 1407 (1939).

39) *A.* 581, 54 (1953).

III. Ein neues Prinzip der Azulen-Synthese (ohne Dehydrierung)

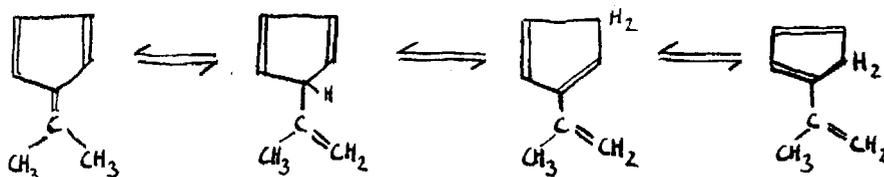
1.) Problemstellung.

Eine Überlegung K. Ziegler's⁴⁰⁾, nach der eine unmittelbare Azulen-Synthese ohne Dehydrierung möglich sein sollte, war der Anlass zu der vorliegenden Untersuchung.

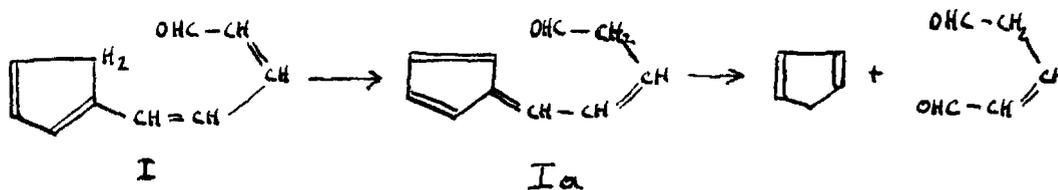
K. Ziegler kam zu diesem neuen Syntheseprinzip durch die Erkenntnis, dass das Azulen als intramolekulares Fulven eines Aldehyds, des 5-Cyclopentadienylpentadien-2,4-als(1) (I), aufgefasst werden kann.



Unter Beachtung der leichten Verschiebbarkeit von Doppelbindungen und Wasserstoffatomen in Fulven-Systemen, hier zunächst erläutert an den verschiedenen möglichen Formen des Dimethylfulvens⁴¹⁾,



kann man sich diesen Aldehyd I in ein weiteres echtes Fulven Ia



40) Z. angew. Ch. 67, 301 (1955).

41) K. Ziegler und F. Grössmann, A. 511, 89 (1934).

umlagert denken und erkennt leicht, dass diesem die Komponenten Cyclopentadien und Glutacondialdehyd zu Grunde liegen.

Dannach sollte Azulen unmittelbar durch Kondensation des Cyclopentadiens mit dem Glutacondialdehyd darstellbar sein. Die Ringschlussreaktion würde vermutlich dabei unter den erleichternden Bedingungen des "Prinzips der starren Gruppen" (rigid group principle) nach W. B a k e r⁴²⁾ stehen, da die beiden Doppelbindungen im Aldehyd I im Sinne von W. B a k e r sicher starre Gruppen sind, wenn man von einer natürlich auch denkbaren Komplikation durch trans-Konfiguration in I absieht.

2.) Kondensation des Glutacondialdehyds mit Cyclopentadien.

Die einfachste Verwirklichung dieses neuen Synthese-Prinzips ist nicht möglich, da der Glutacondialdehyd selbst überaus instabil und, wie P. B a u m g a r t e n⁴³⁾ zeigte, nur in ätherischer Lösung kurze Zeit beständig ist, um dann zu polymerisieren. Dagegen lässt sich das Natriumsalz seiner Enolform recht leicht durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Pyridin in Gegenwart von Alkali darstellen⁴³⁾.

Die Vermutung, dass diese Verbindung mit monomeren Cyclopentadien in Gegenwart von Alkali ein Fulven⁴⁴⁾ geben würde, bestätigte sich nicht. Zwischen Na-Glutacondialdehyd und Cyclopentadien tritt keine Reaktion ein (1)⁺. Dieses Verhalten des Na-Glutacondialdehyds ist vermutlich auf die Wirkung der polaren Enolatgruppe auf das konjugierte System zurückzuführen, indem diese den reaktionsbestimmenden Schritt der Kondensation, nämlich die Auf-

42) Soc. 1951, 300, 201, 1114, 1118; 1952, 1443, 1447, 1452, 2991, 3163; Ind. chim. Belge 17, 633 (1952).

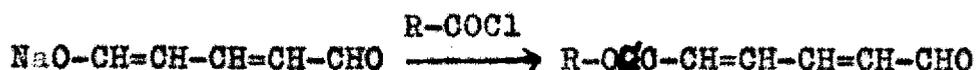
43) B. 57, 1622 (1934); 1166 (1936).

44) J. Thiele, B. 33, 666 (1900).

⁺Die im Text in Klammern stehenden arabischen Zahlen weisen auf die entsprechend nummerierten Versuche hin.

richtung der Carbonyl-Doppelbindung erschwert oder gar verhindert.

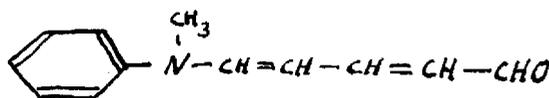
Auch die aus dem Natriumsalz mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid leicht zu erhaltenden Acylderivate des Glutacondialdehyds⁴³⁾.



von denen anzunehmen war, dass ihre freie Aldehydgruppe zur Kondensation befähigt sein würde, bilden mit Cyclopentadien im alkalischen Medium kein Fulven (2). Es entstehen dabei vielmehr nicht näher untersuchte, der Verharzung unterliegende Umwandlungsprodukte des Glutacondialdehyds.

Auf Grund dieser Beobachtungen, wonach die einfachsten beständigen Abkömmlinge des Glutacondialdehyds nicht in der Lage sind, mit Cyclopentadien zu kondensieren, erschien es sinnvoll, andere, sich von dem 2-fach ungesättigten C₅-Aldehyd ableitende Verbindungen, die mindestens eine in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht behinderte Carbonylgruppe enthalten und die vor allem gegenüber alkalischen Kondensationsmitteln beständig sind, der einfachen Kondensation mit Cyclopentadien zu unterwerfen. Es war zu erwarten, dass man im Falle der Verwirklichung einer solchen Reaktion ein Fulven erhalten würde, das bereits den 2-fach ungesättigten 5-Ring und die zur Angliederung des 3-fach ungesättigten 7-Rings notwendige ungesättigte Kette mit 5-Kohlenstoffatomen enthält.

In dem von Th. Z i n c k e und H. W ü r k e r⁴⁵⁾ durch Aufspaltung von Pyridin dargestellten 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5 II

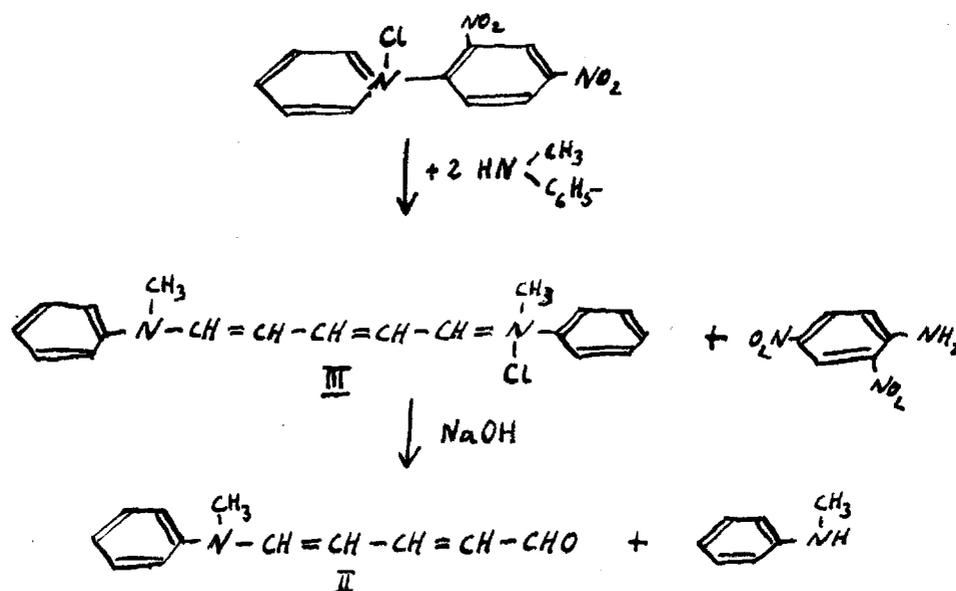


II

45) A. 338, 121 (1905).

konnte ein Glutacondialdehydabkömmling gefunden werden, der tatsächlich mit Cyclopentadien durch alkalische Kondensation eine solche "Azulanvorstufe" liefert.

Dieser Aldehyd II ist leicht aus Pyridin zu erhalten. Das quartäre Salz des Pyridins mit 2,4-Dinitrochlorbenzol wird durch 2 Moleküle N-Methylanilin zu dem Salz einer Schiff'schen Base, dem 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-(5)-anil-chloromethylat III und 2,4-Dinitroanilin aufgespalten. Durch einfache alkalische Hydrolyse des Anils entsteht daraus das 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5 II mit 70%iger Ausbeute.

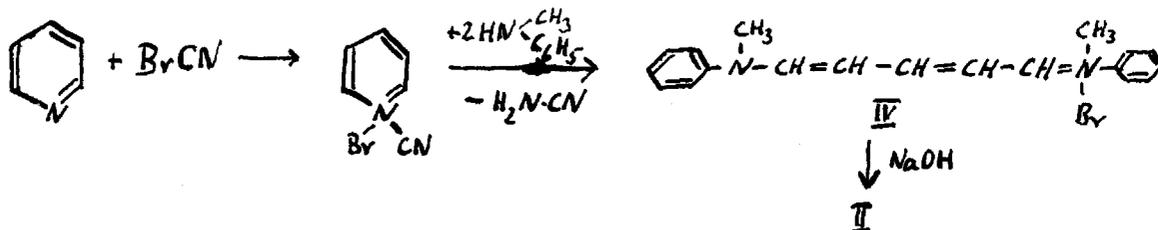


Die Ausbeute kann auf 85% erhöht werden, wenn man nicht, wie die genannten Autoren, die Hydrolyse mit Sodälauge in der Hitze, sondern mit 20%iger Natronlauge in der Kälte bei sehr viel kürzerer Reaktionszeit durchführt (3).

Die Aufspaltung des Pyridins unter Bildung gleicher Reaktionsprodukte gelang ebenfalls W. K ö n i g ⁴⁶⁾ durch Einwirkung von Bromcyan auf Pyridin in ätherischer Lösung in Gegenwart entsprechender Amine. Bei Verwendung von N-Methylanilin erhält man das 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5-anil-brommethylat IV in glatter Reaktion

46) J. pr. (2), 69, 134 (1904).

mit 95%iger Ausbeute.



Dieses kann ebenfalls wie beschrieben in das 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5 II überführt werden. Die Pyridinaufspaltung nach W. König hat gegenüber der Methode von Th. Zincke den Vorteil, dass man das Reaktionsprodukt, das Halogenmethylat der Schiff'schen Base IV sehr leicht von dem gleichfalls entstehenden Cyanamid trennen kann, während im anderen Falle die Trennung der Schiff'schen Base III vom 2,4-Dinitroanilin schwieriger ist und häufig die Ausbeute vermindert.

Die Bereitung grösserer Mengen Bromcyan ist auch nach der einfachen Methode von F. Baum⁴⁷⁾ unangenehm. Die Verbindung neigt sehr zur Polymerisation⁴⁸⁾. Man kann die Schwierigkeiten, wie sich zeigte, umgehen (4), wenn man zunächst aus Pyridin und Brom das gelbe Pyridin-Brom-Additionsprodukt⁴⁹⁾ herstellt und auf dieses in der Kälte in wässriger Suspension Alkalicyanid einwirken lässt. Dabei bildet sich das sehr instabile Bromcyanaddukt des Pyridins, das mit N-Methylanilin unter Aufspaltung des Pyridinrings das gewünschte Brommethylat der Schiff'schen Base IV liefert, die dann durch alkalische Hydrolyse in den Aldehyd II überführt werden kann.

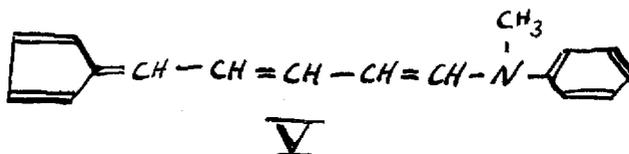
Dieser ist, wie auch schon Th. Zincke und H. Würker berichteten, gegen Alkalien verhältnismässig beständig und, den Erwartungen entsprechend, kondensiert er mit monomeren Cyclopentadien in Gegenwart von Alkali

47) B. 41, 523 (1908).

48) R. Scholl, B. 29, 1822 (1895).

49) s. auch F. Reitzenstein u. W. Breuning, J. pr. (-), 83, 119 (1911).

unter starker Wärmetönung und Bildung eines rotbraunen kristallinen Produktes (5). In reiner Form bildet der Stoff dunkelbraune verzweigte Nadeln (Sp.: 112-112,5°). Auf Grund der Synthese, der Farbvertiefung wie auch besonders der Analyse, erwies er sich als das gewünschte Fulven, das 5-N-Methyl-anilino-pentadien-(2,4)-yliden-1-cyclopentadien-2',4' V.



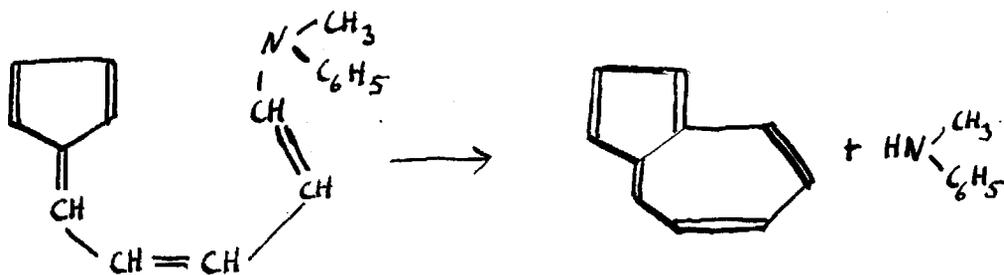
Diese Verbindung neigt, wie alle Fulvene, leicht zur Autoxydation und ist gegenüber Säuren sehr instabil.

Da sowohl die Hydrolyse der Halogenmethyle der 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5-anils III und IV zum 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5 II wie auch dessen Kondensation mit Cyclopentadien durch Alkalien bewirkt werden, lag der Gedanke nahe, dass bereits das Chlor- bzw. Brommethylat der Schiff'schen Base III und IV in Gegenwart von zwei Äquivalenten Alkali ohne Isolierung des Aldehyds II mit Cyclopentadien das Fulven V geben könnte, das dann nur noch von dem gleichfalls entstehenden N-Methylanilin getrennt zu werden brauchte. Das liess sich tatsächlich verwirklichen (6), wenn auch die Fulvenausbeuten hierbei auf 76% fallen, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass bei der Trennung des N-Methylanilins mit Säure von dem säureempfindlichen Fulven V ein Teil des Reaktionsproduktes verloren geht. Mit der Synthese des bisher unbekanntes 5-fach ungesättigten Fulvens war der erste Schritt des Synthesepinzips realisiert.

3.) Ringschlussreaktion des Fulvens zum Azulen.

Die weitere Aufgabe bestand darin, durch intramolekulare Kondensation unter Abspaltung von N-Methylanilin den 3-fach ungesättigten 7-Ring zu schliessen, wodurch aus dem dunkelrotbraunen Fulven das bicyclische blaue Azulen

entstehen sollte.



Die Ausführung des Ringschlusses mit Hilfe saurer Katalysatoren unter Abspaltung desamins muss zwangsläufig an der hohen Säureempfindlichkeit des Fulvens V, ganz besonders bei erhöhter Temperatur, scheitern. Es trat bei solchen Versuchen ständig Verharzung des Fulvens V ein.

Jedoch zeigte sich, dass die intramolekulare Ringschlussreaktion wider alle Erwartung schon beim Erhitzen des Fulvens V auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes eintritt. Bei dem ersten Versuch, in dem eine kleine Probe des Fulvens auf etwa 300° erhitzt wurde, destillierte eine grüne, ölige Flüssigkeit über, aus der bei der Aufarbeitung mit verdünnten Säuren eine geringe Menge Azulen (Fp.: 99°) (7) neben N-Methylanilin isoliert werden konnte.

Dieser Befund, der die Richtigkeit und Fruchtbarkeit des neuen Synthesprinzips bewies, ermutigte zu einer Reihe von Versuchen, in denen unter vielfältiger Variation der Versuchsbedingungen die Ringschlussreaktion durch Erhitzen des Fulvens V studiert wurde.

Dabei zeigte es sich, dass die Azulen-Ausbeute sehr stark von der Reaktionstemperatur abhängig ist. Bei Einsatz von etwa 1/100 Mol Fulven V, das auf 250° erhitzt wird (7), beträgt die maximale Azulen-Ausbeute etwa 40%. Bei tieferen Temperaturen bildet sich weniger Azulen und eine Erhöhung der Temperatur führt zur fast vollständigen Ver-

kohlung des Fulvens V. Es ist zu vermuten, dass ein Teil des sicherlich hier entstehenden Azulens bei derart hohen Temperaturen weiteren Veränderungen unterliegt. Daher lag es nahe, für einen beschleunigten Abtransport des entstehenden Azulens aus der heissen Reaktionszone zu sorgen. Dies gelingt auf zwei Wegen. Die Durchführung der Ringschlussreaktion durch Erhitzen des Fulvens V im Vakuum (7a), wobei das entstehende Azulen gemeinsam mit dem Methylanilin aus der heissen Reaktionszone laufend abgeführt wird, erhöht die Ausbeute an Azulen auf 63% d. Th. Gleich erfolgreich war ein Versuch (7b), in dem das sich bildende Gemisch von Azulen und N-Methylanilin mit Wasserdampf abgetrieben wurde.

Diese Arbeitsweise bewährte sich recht gut zur Überführung kleiner Portionen Fulvens V in Azulen. Als jedoch auf dem gleichen Wege grössere Mengen des blauen Kohlenwasserstoffs dargestellt werden sollten, versagte die Methode (7b). Die Azulen-Ausbeuten gingen erheblich zurück. Es entzieht sich dabei ein Teil des eingesetzten Fulvens V der Ringschlussreaktion durch Verharzung, was angesichts der hohen Temperaturen sowie durch die grösseren Ansätze bedingten längeren Verweilzeit des Fulvens V in der heissen Reaktionszone durchaus verständlich ist.

Sicherlich könnte man diese Komplikation vermeiden, wenn das Fulven V nach und nach in kleineren Anteilen durch Erhitzen in Azulen überführt wird. Ein derartiges Verfahren ist in dieser Form jedoch zur Darstellung grösserer Mengen Azulen nicht geeignet.

Erst beim Erhitzen des Fulvens V in einem grossen Überschuss eines hochsiedenden organischen Lösungsmittels bei 450° gelang es, die Azulenvorstufe V auch in grösseren Ansätzen in das Azulen zu überführen (8). Bei der Prüfung verschiedener hochsiedender organischer Verbindungen auf ihre Eignung als Lösungsmittel für die Ringschlussreaktion erwiesen sich aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Phenantren, Anthracen und auch Pyren, besonders jedoch basische Verbindungen wie Benzi-

din und 4,4'-Diaminodiphenylmethan als recht geeignet. Die Basen üben einen sehr günstigen, die Ausbeute erhöhenden Einfluss auf den Verlauf der Ringschlussreaktion aus, dessen Ursache jedoch bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Auch im Hinblick auf die Aufarbeitung nach der Reaktion sind die basischen Verbindungen den Kohlenwasserstoffen vorzuziehen, da sie sich leicht schon mit verdünnten Säuren vom Azulen trennen lassen, ganz im Gegensatz zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sowohl bei der Destillation als auch bei der Sublimation ein den Azulenen ähnliches Verhalten zeigen und nur durch umständliche und komplizierte Aufarbeitungsverfahren von diesen zu entfernen sind. Bei Verwendung hocheisender chlorierter Kohlenwasserstoffe oder entsprechender Alkohole wie Glycerin oder Triäthanolamin ist eine Ringschlussreaktion nicht zu beobachten (8a-i).

Es gelingt bei entsprechender Versuchsanordnung unter Verwendung eines basischen Lösungsmittels aus dem Fulven V Azulen in Ausbeuten bis zu 73% d.Th. zu erhalten (im einzelnen s. experimenteller Teil) (9).

Durch gewöhnliche Sublimation im Vakuum erhält man aus dem Rohazulen den reinen Kohlenwasserstoff in hauchdünnen, blauen Blättchen. Er besitzt einen Schmelzpunkt von $99,5^{\circ}$. Dieser so wie der seines Trinitrobenzoles (Fp.: $165-166^{\circ}$) und die Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet des Spektrums⁺ stimmen mit den Angaben der Literatur¹⁵⁾ überein.

4.) Synthese substituierter Azulene.

Nachdem in der geschilderten Weise das Azulen, der Grundkörper der Verbindungsklasse, erstmals⁵⁰⁾ ohne Dehydratation

⁺Alle spektroskopischen Messungen für die vorliegende Arbeit wurden dankenswerterweise von Herrn Dr. E. Hoffmann im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr mit einem Perkin-Elmer Spektralphotometer Modell 21 universell ausgeführt.

50) s. auch: K. Ziegler, K. Hafner, Z. angew. Ch. 67, 301 (1955);
H. Röbler u. W. König, Naturw. 3, 211 (1955).

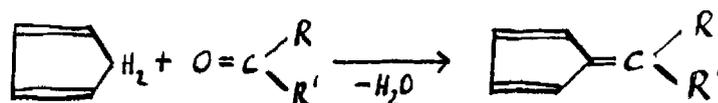
rung auf rationellem Wege dargestellt werden konnte, war es naheliegend, die Synthese anderer Vertreter der Azulenreihe nach der gleichen Methode durch Variation der Ausgangsprodukte zu versuchen.

So sollten bei Einsatz substituierter Cyclopentadiene und N-Methyl-anilinopentadienale II im 5-Ring oder 7-Ring bzw. gar in beiden Ringen des bicyclischen Systems substituierte Azulene entstehen, von denen bereits sehr viele bekannt sind.

a) Synthese substituierter Cyclopentadiene.

Substituierte Cyclopentadiene sind in der Literatur bisher nur wenig beschrieben worden. Daher war es notwendig, nach einer geeigneten, verallgemeinerungsfähigen Methode zu suchen, um derartige Verbindungen leicht darzustellen. Dies gelingt in sehr einfacher Weise.

Die durch Kondensation von Ketonen und auch einigen Aldehyden⁵¹⁾ mit Cyclopentadien entstehenden Fulvene

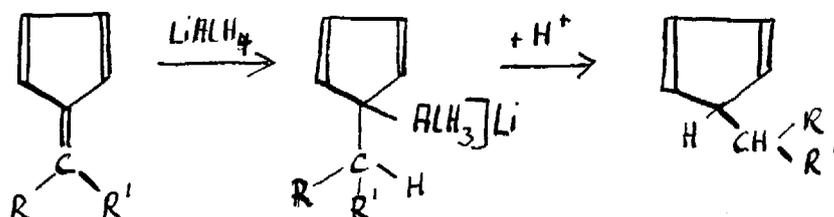


lassen sich recht gut, wie K. Ziegler mit H. Martin⁵²⁾ beim Dimethyl-fulven zeigen konnte, an der semi-cyclischen Doppelbindung mit Lithium-aluminium-hydrid im Verhältnis 1:1 in Äther zu den entsprechenden substituierten Cyclopentadienen partiell hydrieren. Das dabei zunächst ausfallende Additionsprodukt des $LiAlH_4$ mit dem

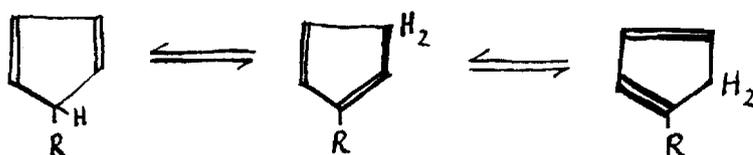
51) Die alkalische Kondensation von Cyclopentadien mit Aldehyden zu Fulvenen gelingt nur in seltenen Fällen (vgl. Fussnote 44 und J.Thiele und H.Balhorn, A. 348, 1 (1907)). Meistens entstehen dabei Verharzungsprodukte. Dieses Verhalten der Aldehyde ist sicher in ihrer im Verhältnis zu der der Ketone gesteigerten Reaktionsfähigkeit begründet.

52) H.Martin, Dissertation Aachen 1952.

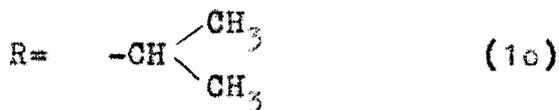
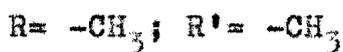
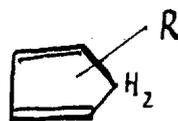
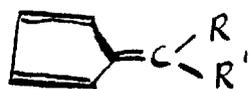
Fulven wird mit verdünnten Mineralsäuren hydrolysiert, danach wird dann das entstandene substituierte Cyclopentadien vom Äther befreit und durch Destillation gereinigt. Die Ausbeuten betragen je nach der Art des Substituenten 60 bis 80% d.Th.



Die Stellung des Substituenten im 5-Ring liegt nicht fest auf Grund der Fähigkeit dieser Verbindungen, tautomere Formen auszubilden.



Es wurden folgende Cyclopentadiene aus Fulvenen dargestellt:

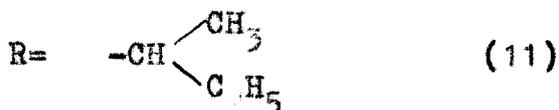
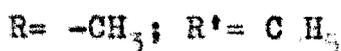


Dimethyl-fulven⁴⁴⁾

Isopropyl-cyclopentadien

gelbes Öl; Kp₁₁ : 49-50°

farbl. Öl; Kp₁₃ : 32-34°

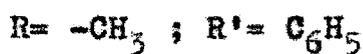


Methyl-äthyl-fulven

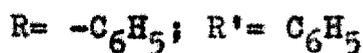
sek.-Butyl-cyclopentadien

gelbes Öl; Kp₁₄ : 66-68°

farbl. Öl; Kp₁₄ : 38-40°



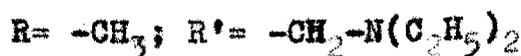
Methyl-phenyl-fulven⁴⁴⁾
rotes Öl, $Kp_{10} : 130^\circ$



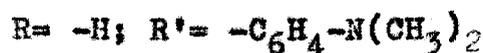
Diphenyl-fulven⁴⁴⁾
rote Blättchen, $Fp. 82^\circ$



Methyl-nonyl-fulven
gelbes Öl, $Kp_{0,001} : 100-102^\circ$



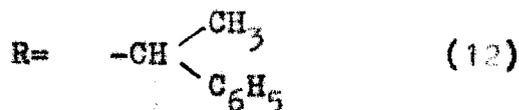
2-Diäthylamino-dimethyl-fulven⁵⁴⁾
rotes Öl, $Kp_{0,4} : 57-60^\circ$



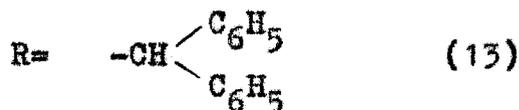
p-Dimethylamino-benzofulven
rote Kristalle, $Fp. : 106-107^\circ$



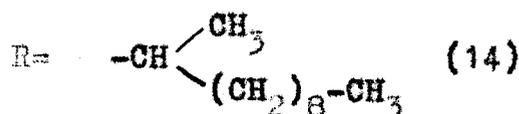
2-Piperidino-dimethyl-fulven⁵⁴⁾
gelbes Öl, $Kp_{1,5} : 97-99^\circ$



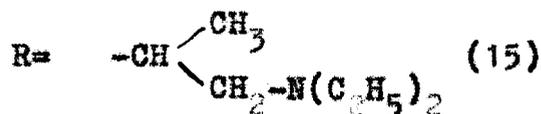
α -Phenyl-äthyl-cyclopentadien
gelbliches Öl, $Kp_{14} : 110-112^\circ$



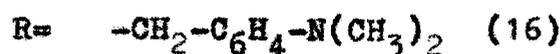
Benzhydryl-cyclopentadien⁵³⁾
farbl. Kristalle, $Fp. 38-39^\circ$



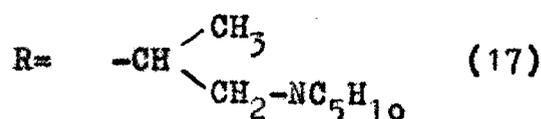
1-Methyl-decyl-cyclopentadien
farbl. Öl, $Kp_{0,001} : 75^\circ$



[2-Diäthylamino-isopropyl]-cyclopentadien
farbl. Öl, $Kp_{1,4} : 65-68^\circ$



[p-Dimethylamino-benzyl]-cyclopentadien
farbl. Öl, $Kp_{0,1} : 90-95^\circ$



[2-Piperidino-isopropyl]-cyclopentadien
gelbliches Öl, $Kp_{1,4} : 80-82^\circ$

53) W. Schlenk u. E. Bergmann, A. 463, 59 (1928).

54) D.R.P. 657416 (1938).

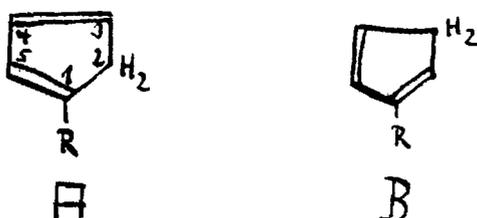
Die Fulvene, von denen einige bereits bekannt waren, zeichnen sich durch intensive Färbung und ihre Unbeständigkeit gegenüber Luftsauerstoff aus, die zur Bildung von Peroxyden und zur Verharzung führt. Die aus den Fulvenen hergestellten Cyclopentadiene stellen farblose bis schwach gelblich gefärbte Öle dar, die ohneweiteres im Vakuum destillierbar sind. Nur das durch Hydrierung von Diphenylfulven erhaltene Benzhydryl-cyclopentadien fällt in farblosen Kristallen an. Die Cyclopentadiene mit basischen Gruppen in der Seitenkette sind leicht löslich in verdünnter Essigsäure. Die entsprechenden Fulvene erhält man durch Kondensation des Cyclopentadiens mit den Aminoketonen⁵⁴⁾.

b) Überführung substituierter Cyclopentadiene in im 5-Ring substituierte Azulene.

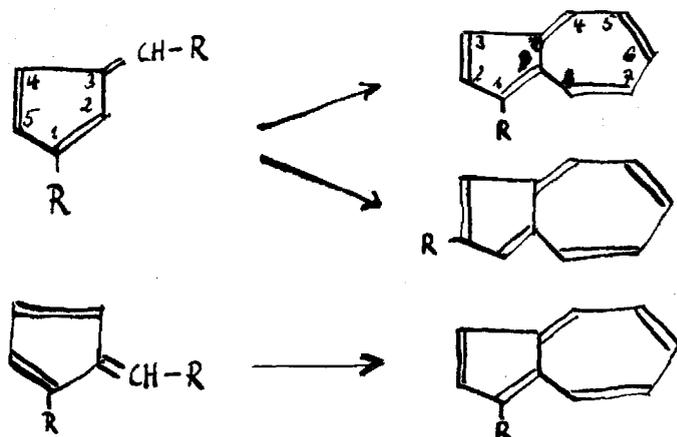
In gleicher Weise, wie das Cyclopentadien, können seine Derivate, auch das Inden, mit 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-al-5 II alkalisch kondensiert werden. Die dabei entstehenden Fulvene fallen als dunkelrotbraun gefärbte, mehr oder weniger zähe Öle an, deren Kristallisation bisher nicht gelang (18). Beim Versuch (18), ein solches Fulven im H.V. zu destillieren, zersetzte sich dieses unter Bildung einer geringen Menge des Azulens und Verharzungsprodukten. Ihre Reindarstellung war daher noch nicht möglich.

Unterwirft man diese Fulvene der auf Seite 16 dieses Manuskripts beschriebenen Ringschlussreaktion, so erhält man nach der Aufarbeitung monosubstituierte Azulene (18-27). Die Isolierung der durch Umsetzung der Cyclopentadiene die basische Gruppen in der Seitenkette besitzen mit dem Aldehyd II erhaltenen Amino-azulene bereitet gewisse Schwierigkeiten, da sie leicht säurelöslich sind. Vom Benzidin können sie weitgehend durch ihre gute Löslichkeit in Hexan befreit werden. Die Trennung vom gleichfalls entstehenden N-Methyl-anilin ist jedoch nur durch fraktionierte Destillation im H.V. möglich. Die Ausbeuten an substituierten Azulenen betragen bis zu 60% d.Th.,

berechnet auf das eingesetzte Cyclopentadien.
Die Stellung des Substituenten am 5-Ring der so dargestellten Azulene war keinesfalls vorauszusehen. Die Möglichkeit der substituierten Cyclopentadiene, zwei, zur Fulvenkondensation befähigte tautomere Formen A und B



auszubilden, lässt für deren Kondensation mit dem Aldehyd II auch zwei verschiedene substituierte Fulvene erwarten. Die Kondensation könnte sowohl in α - als auch in β -Stellung zu dem, den Substituenten tragenden Kohlenstoffatom stattfinden. Im Falle der Kondensation am Kohlenstoffatom 2 können zwangsläufig bei der Ringschlussreaktion nur in 1-Stellung substituierte Azulene entstehen, während eine Kondensation am Kohlenstoffatom 3 sowohl 1- als auch 2-substituierte Azulene erwarten lässt.

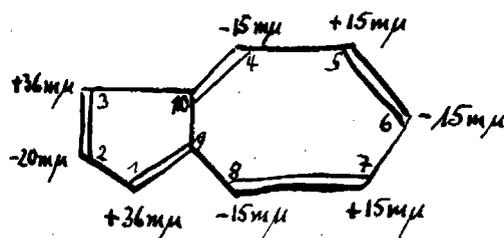


Enthält das Cyclopentadien eine sperrige Seitenkette, wie etwa die Benzhydryl- oder die 1-Methyl-decyl-Gruppe, so wäre aus Gründen der sterischen Hinderung bei einem, durch Kondensation des Aldehyds II mit einem entsprechenden Cyclopentadien in 3-Stellung gebildeten Fulven die intramolekulare Ringschlussreaktion am Kohlenstoffatom 2 sicher nicht möglich. Vielmehr sollte

in diesen Fällen ein in 3-Stellung substituiertes Azulene entstehen.

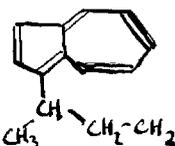
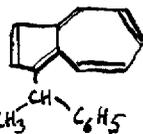
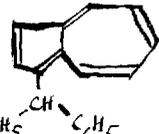
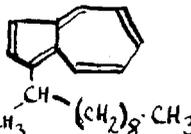
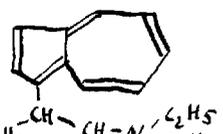
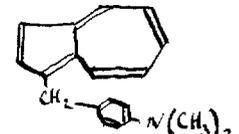
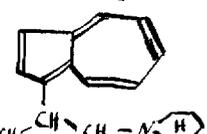
Eine Entscheidung über die Stellung des Substituenten am Azulengerüst in den auf diese Weise hergestellten Azulenen war auf Grund ihres spektralen Verhaltens möglich.

Nach der Plattner'schen Regel⁵⁵⁾ werden die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich beim Übergang vom Azulene zu seinen substituierten Derivaten in charakteristischer Weise verschoben. Einführung eines Substituenten an geradzahigen Stellen des Azulengerüsts bewirkt eine Verlagerung der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet nach kürzeren Wellen (hypsochromer Effekt), an ungeradzahigen dagegen eine entgegengesetzte Verschiebung nach dem langwelligeren Teil des Spektrums (bathochromer Effekt). Dabei ist die Substitutionestelle von ausschlaggebender, die Art des Substituenten von sekundärer Bedeutung. Die zu erwartende Verschiebung geht aus folgender Abbildung hervor



Tatsächlich wird die für in 1-Stellung substituierte Azulene geforderte Verlagerung der Absorptionsmaxima gegenüber dem unsubstituierten Kohlenwasserstoff um 36 mμ ins langwelligere Gebiet in den Spektren der neuen Azulene größenordnungsmässig erfüllt.

55) Helv. 24, 283 E (1941).

Azulen	Absorptionsmaxima (m μ)				Vers.-Nr.
Azulen	697 f ⁺	662 s	633 f	603 s	
	579 f	554 s	533 s	513 s	
	737 f	698 s	666 f		(21)
	610 f	575 s			
1- <i>sek.</i> -Butyl-azulen					
	735 f	665 f	606 f		(22)
	580 s				
1- α -Phenyl-ethyl-azulen					
	731 f	669 f	610 f		(23)
	572 s				
1-Benzhydryl-azulen					
	738 f	698 s	665 f		(24)
	610 f	575 f			
1-[1-Methyl-decyl]-azulen					
	738 f	697 s	666 f		(25)
	606 f	578 f			
1-[2-Diethylamino-isopropyl]-azulen					
	670 f	649 s	610 f		(26)
	562 f				
1-[<i>p</i> -Dimethylamino-benzyl]-azulen					
	737 f	696 s	665 f		(27)
	605 f	582 m			
1-[2-Piperidinoisopropyl]-azulen					

⁺Die Intensität der Banden: f= stark; m= mittel; s= schwach.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die Seitenkette am Kohlenstoffatom 1 dieser Azulene steht, konnte bei den auf gleiche Weise dargestellten Methyl- (18)⁺ und Isopropyl-azulen (19) durch die Übereinstimmung der Schmelzpunkte ihrer Trinitrobenzolate, sowie ihrer Absorptionsmaxima im Sichtbaren mit den in der Literatur für das 1-Methyl- bzw. 1-Isopropyl-azulen angegebenen Werten⁵⁶⁾ erbracht werden. Auch das durch Kondensation des Aldehyds II mit Inden gewonnene, in grünen Blättchen kristallisierende Benz-azulen (Fp.: 176°) erwies sich auf Grund des Schmelzpunktes seines Trinitrobenzolates und seines Spektrums mit dem 1,2-Benz-azulen von Pl. A. Plattner und Mitarbeitern⁵⁷⁾ identisch (20).

Auf Grund dieses Ergebnisses darf man wohl unter gewissem Vorbehalt im Hinblick auf die Konstitution der als Zwischenprodukte dargestellten Fulvene eine Kondensation der substituierten Cyclopentadiene mit dem Aldehyd II im Sinne der tautomeren Form A (s. Seite 24) annehmen.

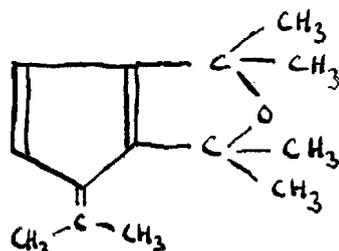
Auch bei dem von K. Alder und H. Holzrichte⁵⁸⁾ aus Cyclopentadien-kalium und Benzylchlorid erhaltenen Dibenzyl-cyclopentadien handelt es sich, wie die Autoren zeigen konnten, um ein in 1,2-Stellung disubstituiertes Produkt. Offenbar ist bei Einführung eines zweiten Substituenten in den Cyclopentadienkern die benachbarte Stellung zum ersten Substituenten bevorzugt. Das von K. Ziegler und F. Crössmann⁴¹⁾ durch Kondensation von Dimethylfulven mit Anisaldehyd dargestellte Fulven sollte danach ein 1-Isopropenyl-2-anisal-cyclopentadien sein und

* Das zur Darstellung des 1-Methyl-azulens als Ausgangsprodukt verwendete Methyl-cyclopentadien wurde von der United Carbon Comp., U.S.A. in Form seines Dimeren bezogen.
56) H. Arnold, B. 80, 172 (1947); Pl. A. Plattner u. G. Büchi, Helv. 29, 1608 (1946).

57) Helv. 31, 501 (1948); W. Keller, Diss. T.H. Zürich 1952.

58) A. 524, 145 (1936).

der von J. Thiele und H. Balhorn⁵⁹⁾ durch Kondensation von Dimethylfulven mit zwei Molekülen Aceton erhaltenen Verbindung folgende Konstitution zukommen:



Zur Sicherstellung des Befundes, dass in monosubstituierten Cyclopentadienen auch andere Reaktionen bevorzugt in der α -Stellung zum Substituenten stattfinden, werden weitere Untersuchungen durchgeführt.

c) Synthese von im 7-Ring substituierten Azulenen.

Für die Darstellung von im 7-Ring substituierten Azulenen nach dem neuen Syntheseprinzip, sind an einem oder mehreren der C-Atome 1 bis 5 substituierte 1-N-Methyl-anilino-pentadien-1,3-ale-5 notwendig. Diese müssten durch Aufspaltung von Pyridinhomologen nach einem der bekannten Verfahren hergestellt werden.

Vorversuche zeigten, dass eine Reihe von Pyridinderivaten, wie z.B. Picoline, Lutidine und das 2,4,6-Collidin, in ähnlicher Weise wie das Pyridin selbst in Abkömmlinge des Glutacondialdehyds überführt werden können⁶⁰⁾, die nach Kondensation mit Cyclopentadienen und intramolekularer Abspaltung von N-Methylanilin bei geeigneter Kombination der Komponenten eine grosse Zahl bereits bekannter wie auch neuer Azulene liefern sollten.

Entsprechende Untersuchungen werden fortgeführt.

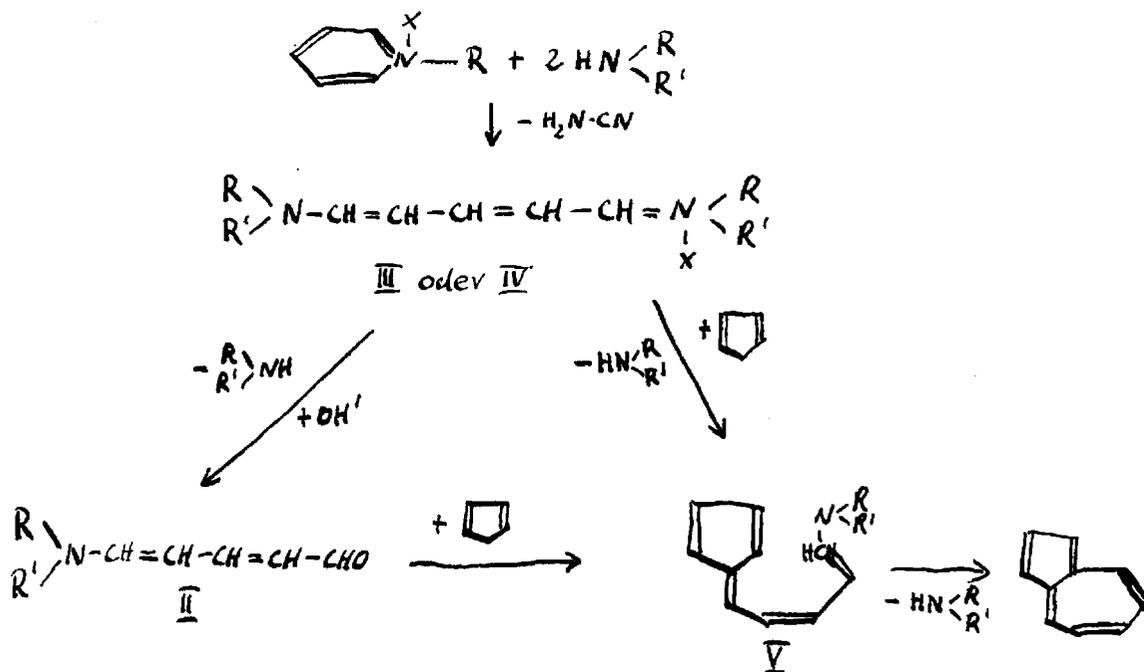
59) A. 348, 6 (1906).

60) W.König und R.Bayer, J.pr. (2) 83, 345 (1911).

IV. Die unmittelbare Synthese von Azulenen aus einfachen Pyridin- und Cyclopentadien-Derivaten.

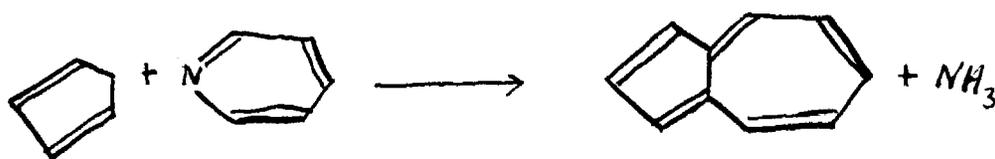
Die neue Azulen-Synthese konnte, wie im folgenden gezeigt werden soll, noch wesentlich vereinfacht werden⁶¹⁾.

Betrachtet man den Verlauf der Synthese, so erkennt man, dass eines der 2 Mole Amin, die zur Aufspaltung des Pyridinringes unter Bildung eines 1-Aminopentadien-1,3-als-5 II notwendig sind, bei der Hydrolyse der Schiff'schen Base III oder IV zum Aldehyd II bzw. bei deren Kondensation mit Cyclopentadien zum Fulven V, das andere bei der intramolekularen Ringchlussreaktion frei wird.



Somit ist die Rolle des Amins die eines Reaktionsvermittlers, indem es an der Bildung der für den Ablauf der Reaktion notwendigen Zwischenprodukte II-V teilnimmt am Ende der Gesamtreaktion jedoch vollständig zurückgewonnen wird. Die neue Azulen-Synthese besteht daher letzten Endes in der Umsetzung von Pyridin mit Cyclopentadien unter Abspaltung von Ammoniak.

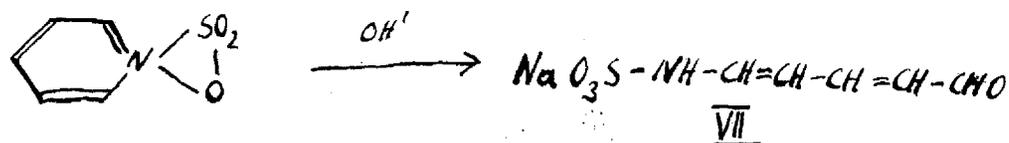
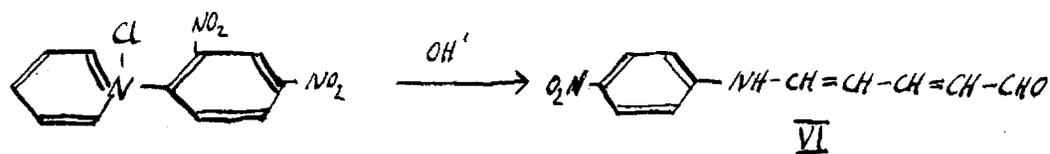
61) K.Hafner, Z. angew. Ch. 67, 301 (1955).



Diese Überlegung gab Anlass zu der Vermutung, dass eine Synthese der Azulene unmittelbar aus den Grundkomponenten, Pyridin und Cyclopentadien, oder aber aus deren einfachsten Derivaten auf direktem Wege möglich sein könnte.

Zwei in der älteren Literatur beschriebene Beobachtungen, dienten als wertvolle Hinweise für die Realisierbarkeit einer solchen Synthese.

Th. Z i n c k e ⁶¹⁾ und auch P. B a u m g a r t e n ⁴³⁾ fanden, dass die von ihnen untersuchten quartären Pyridiniumverbindungen, nämlich das 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid und die Pyridin-Schwefeltrioxyd-Additionsverbindung, durch Einwirkung von Alkali die entsprechenden am Stickstoff substituierten 1-Amino-pentadien-1,3-al-5 liefern, also das 1-[2,4-Dinitroanilino]-pentadien-1,3-al-5 VI bzw. das 1-[Sulfamino]-pentadien-1,3-al-5 VII.

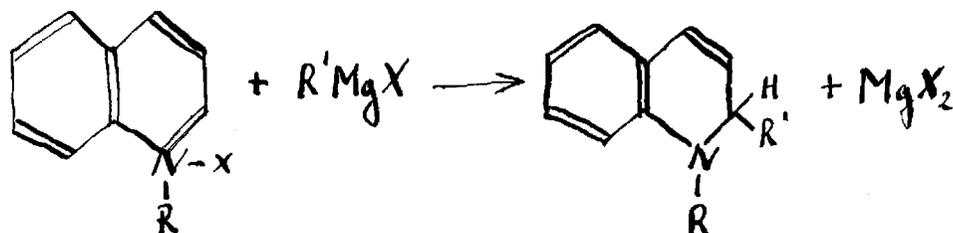


Dabei dürften intermediär die entsprechenden 2-Oxydihydropyridine (Pseudobasen der Pyridiniumhydroxyde) ent-

61) A. 333, 302 (1904).

stehen, die dann unter Aufspaltung des Heterocyclus die Glutacondialdehydderivate VI und VII liefern.

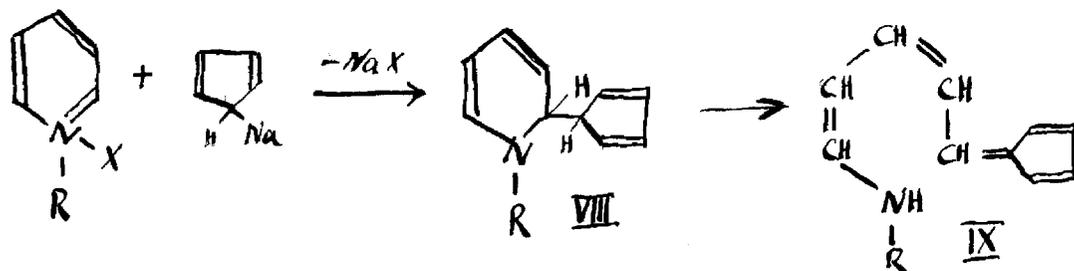
Ferner konnte M. F r e u n d ⁶³⁾ zeigen, dass Grignard-Verbindungen mit quartären Chinoliniumsalsen unter Bildung von in α -Stellung und am Stickstoff dialkylierten Dihydrochinolinen reagieren.



Ähnlich sollten sich auch Pyridiniumsalze verhalten.

Eine Kombination der beiden Reaktionen, der Bildung eines in α -Stellung substituierten Dihydropyridins, sowie dessen Aufspaltung zum Glutacondialdehydderivat müsste, wenn der Substituent in α -Stellung ein Cyclopentadienyl-Rest ist, zu einem "azulenbildenden" Fulven führen.

Von den Cyclopentadien-alkaliverbindungen ist bekannt, dass sie in einzelnen Fällen ein den Grignard-Verbindungen analoges Reaktionsvermögen besitzen ⁶⁴⁾. Es war daher nicht ganz ausgeschlossen, dass das sehr leicht zugängliche Cyclopentadien-natrium ⁶⁴⁾ mit quartären Pyridiniumsalzen zunächst nach Freund reagieren und dann sich in einer den Pseudobasen ähnlichen Weise unter Aufspaltung des Pyridinringes umlagern würde.



63) B. 41, 1101 (1909).

64) J.Thiele, B. 34, 68 (1901); K.Ziegler, H.Froitzheim-Kühlhorn, K.Hafner, B. 89, (im Druck).

Cyclopentadien-natrium wurde mit der äquimolaren Menge 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid in siedendem Glykoldimethyläther, worin die metallorganische Komponente etwas löslich ist, umgesetzt. Dabei fällt Natriumchlorid als kristalliner Niederschlag aus und die Lösung färbt sich orange. Nach dem Abdestillieren des Äthers im H.V. bleibt ein rot gefärbtes Öl zurück, das bei Zimmertemperatur zu einem dunkel-rotbraunen kristallinen Produkt erstarrt (28). Beim Versuch, dieses durch Umkristallisieren zu reinigen, verharzte es stets. Durch Erhitzen des Produkts mit Benzidin im Vakuum auf 200° bildete sich tatsächlich eine geringe Menge Azulen, der grösste Teil des eingesetzten Materials entzog sich jedoch durch spontane Zersetzung der Umsetzung zum Azulen. Eine derartige Störung des Reaktionsablaufs ist in Anbetracht der Anwesenheit der zwei Nitrogruppen im Molekül verständlich.

Der Ersatz des 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorids durch die Pyridin- SO_3 -Verbindung führte zu einem besseren Resultat. Auch hier wurde zunächst wieder ein rotbraunes, offenbar sehr instabiles Zwischenprodukt erhalten, das dann jedoch beim Erhitzen in einer Benzidinschmelze auf 200 bis 250° Azulen lieferte, in einer Ausbeute von 35%, berechnet auf das eingesetzte Pyridin (29).

Dieses Ergebnis ermutigte zu weiteren Versuchen, in denen eine Anzahl verschiedener quartärer Pyridiniumsalze auf ihre Fähigkeit, mit Cyclopentadien-natrium Azulen zu bilden, untersucht wurden (30).

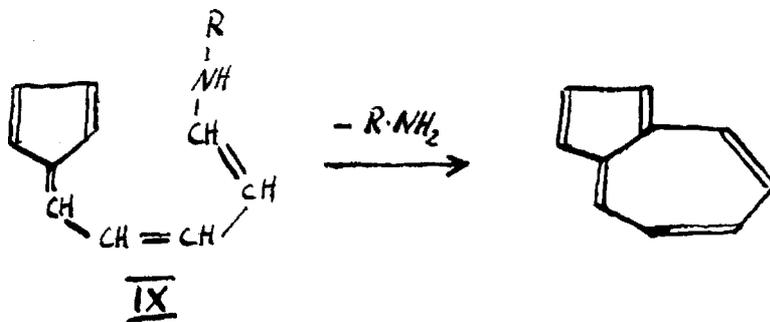
Cyclopentadien-natrium ist in flüssigem Ammoniak bei einer Temperatur wenig unterhalb des Siedepunkts zu etwa 10% löslich. Dies liess es ratsam erscheinen, die Umsetzung unter diesen Bedingungen auszuführen. Überraschenderweise zeigte es sich dabei, dass bereits die einfachen, quartären Salze des Pyridins mit Halogenalkylen wie z.B. Methyljodid oder -bromid bzw. Äthylbromid mit Cyclopentadien-natrium schon bei -40° unter Bildung gelbreter Öle und Natriumjodid bzw. -bromid reagieren (30).

Die gelbroten Öle färben sich nach Entfernung des Ammoniaks bei Zimmertemperatur tiefrot und erstarren nach mehreren Stunden. Auch in diesem Fall gelang es bisher nicht, die Reaktionsprodukte analysenrein zu erhalten. Beim Erhitzen in geschmolzenem Benzidin auf 350° im Wasserdampfstrom liefern sie Azulen in Ausbeuten bis zu 38% d.Th.

Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes, das durch Umsetzung von N-Methyl-pyridiniumbromid und Cyclopentadien-natrium erhalten wird, entsteht neben Azulen auch Methylamin, das als Hydrochlorid identifiziert wurde (30). Die Ausbeute an Methylamin beträgt dabei 32%, neben einer Azulenausbeute von 36%, beide berechnet auf das eingesetzte quartäre Pyridiniumsalz.

Diese Ergebnisse machen folgenden Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:

Das quartäre Pyridiniumsalz reagiert mit der Cyclopentadien-alkaliverbindung unter Bildung des bisher noch nicht bekannten N-Alkyl- α -cyclopentadienyl-(1,3)-dihydropyridins VIII. Das Dihydro-pyridin VIII lagert sich unter Aufspaltung des Heterocyclus in ein 1-Alkylamino-pentadien-1,3-yliden-5-cyclopentadien IX um, das dann beim Erhitzen unter Alkylaminabspaltung und Ringchluss zum 3-fach ungesättigten 7-Ring Azulen liefert.



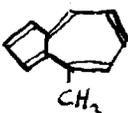
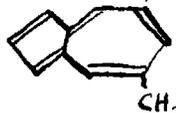
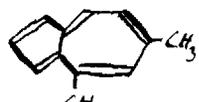
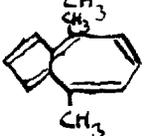
Die noch nicht in reiner Form isolierten rotbraun gefärbten Zwischenprodukte sollten danach Dihydro-pyridin-Derivate VIII oder aber die tautomeren Fulvene IX sein.

Eine vermutlich ähnliche Aufspaltung des Pyridins unter

Abspaltung von Methylamin konnten bereits H. D e c k e r und A. K e u f m a n n ⁶⁵⁾ beim Kochen von N-Methylpyridinium-jodid mit 10%iger Natronlauge beobachten.

Diese überaus einfache Azulen-Synthese lässt sich noch weiter vereinfachen. Es wurde nämlich gefunden, dass schon beim Erhitzen einer äquimolaren Mischung eines quartären Pyridiniumsalzes mit Cyclopentadien-natrium in einer Benzidinschmelze auf 250 bis 300° Azulene entstehen (31). Die Azulene-Ausbeuten übersteigen dabei jedoch bisher 10% d.Th. (berechnet auf das eingesetzte quartäre Salz) nicht⁺. Es ist wahrscheinlich, dass durch ein weiteres systematisches Studium dieser Reaktion noch bessere Ausbeuten erzielt werden können.

Nach der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise gelang es durch Umsetzung der Jodmethylate verschiedener Pyridin-Homologen mit Cyclopentadien-natrium einige im 7-Ring substituierte Azulene in kleinen Mengen darzustellen.

Ausgangsprodukte	Azulene	Formel	Vers.-Nr.
α -Picolin	4-Methyl-azulen ⁵⁵⁾		32
β -Picolin	5-Methyl-azulen ⁵⁶⁾		33
γ -Picolin	6-Methyl-azulen ⁶⁶⁾		34
2,4-Lutidin	4,6-Dimethyl-azulen ⁶⁷⁾		35
2,6-Lutidin	4,8-Dimethyl-azulen ⁶⁸⁾		36

65) J. pr. (2), 84, 209 (1911).

66) Pl.A.Plattner, A.Pürst, A.Studer, Helv. 30, 1091 (1947).

67) F.Sorm, Z.Sormova, L.Sedivy, Col.czechoslov.Comm. 12, 554 (1947).

68) Pl.A.Plattner u.H.Roninger, Helv. 25, 1077 (1947).

⁺Diese Ausführungsform der Azulene-Synthese ist auch besonders gut als Vorlesungsversuch geeignet.

Alle diese Azulene sind bereits in der Literatur beschrieben und konnten daher leicht auf Grund ihrer Spektren im Sichtbaren und der Schmelzpunkte ihrer Trinitrobenzolate identifiziert werden.

Die Verbesserung und endgültige Aufklärung dieser neuen, einfachen Synthese von Azulenen soll die Fortsetzung der vorliegenden Untersuchung bilden.

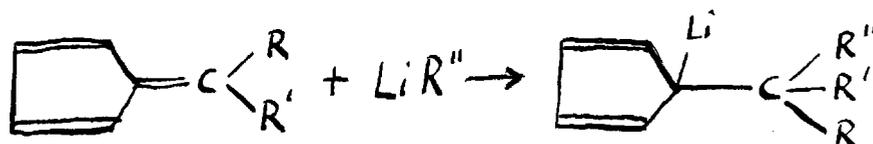
V. Die Reaktion der Azulene mit metallorganischen Verbindungen.

Synthesen von in 4- sowie in 4- und 8-Stellung substituierten Azulenen.

1.) Überblick.

Als durch die neuen Azulen-Synthesen das Azulen selbst und auch einige seiner Homologen erstmals leicht zugänglich wurden, konnte der Versuch unternommen werden, einige Reaktionen dieser Verbindungsklasse in grösserem Massstab zu untersuchen.

Die neue Azulen-Synthese hat ihren Ausgangspunkt in der Erkenntnis K. Z i e g l e r s , dass das Azulen als inneres Fulven aufgefasst werden kann. K. Z i e g l e r und W. S c h ä f e r ⁶⁹⁾ zeigten 1934, dass Fulvene mit lithiumorganischen Verbindungen zu reagieren vermögen, indem sich diese an die semicyclische Doppelbindung in ganz charakteristischer Weise addieren.



Es erschien aussichtsreich, diese Reaktion auf die Azulene zu übertragen, um auf diesem Wege eventuell Substituenten in das bicyclische System zu bringen, die auf anderem Wege bisher nur schwierig oder praktisch gar nicht einführbar sind.

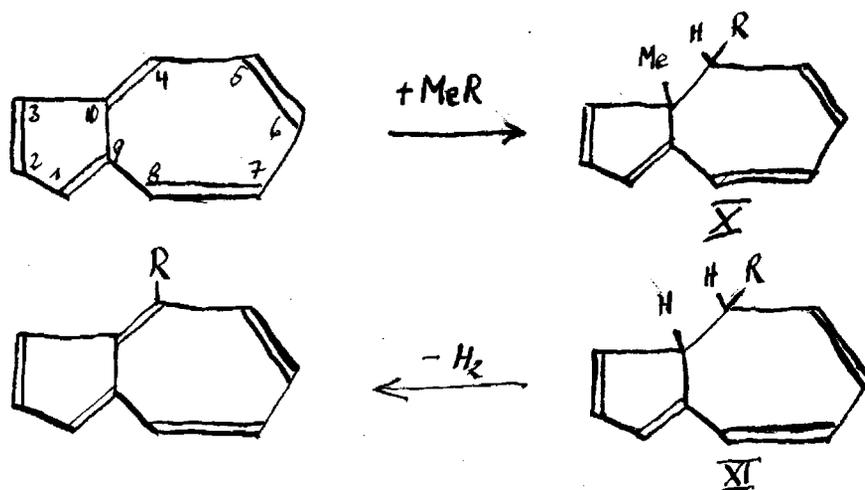
2.) Synthese von in 4-Stellung substituierten Azulenen.

a) Die Reaktion lithium-organischer Verbindungen mit Azulen.

Im Falle der Addition einer alkaliorganischen Verbindung an die cyclische Fulvenbindung des Azulens, sollte ein

69) A. 511, 101 (1934).

Metall-alkyl-dihydro-azulen X entstehen, wobei der organische Rest an das Kohlenstoffatom 4 bzw. 3, beide sind in dem unsubstituierten System identisch, tritt. Die Stellung des Metallatoms am 5-Ring ist ungewiss. Bei rein heteropolarem Bau ist zudem die Frage nach der Stellung des Metallkations gegenstandslos. Wenn im folgenden die Schreibweise der 1,3-Addition bevorzugt wird, so soll damit nichts über die wahre Stellung des Metallatoms bzw. die Struktur der Metallverbindung ausgesagt werden. Durch Hydrolyse des Addukts sowie Dehydrierung des substituierten Dihydro-azulens XI sollte dann ein neues Azulen entstehen.



Ein solcher Reaktionsverlauf ist tatsächlich möglich⁷⁰⁾.

Bei der Einwirkung von Lithiumbutyl auf Azulen (37) in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur schlägt die blaue Farbe des Reaktionsgemisches langsam in leicht exothermer Reaktion nach gelbbraun um. Diese Farbänderung lässt bereits darauf schliessen, dass eine Addition des Lithiumbutyle an das Azulen stattgefunden hat unter Absättigung einer der 5 konjugierten Doppelbindungen, die im Zusammenhang mit der Fünf-Sieben-Ring-Struktur als chromophores Prinzip der Azulene anzusprechen sind.

Bei der Zersetzung der braunen, in Benzol nur wenig löslichen zähen Masse mit verdünnter Salzsäure, kann aus der benzolischen Phase ein braunes Öl isoliert werden, das bei seiner Destillation im H.V. schon bei 80° unter Blaufärbung Zersetzung erleidet. Das überdestillierte

70) K.Hafner u.H.Weldes, Z.angew.Ch. 67, 300 (1955).

blaue Öl erwies sich auf Grund der Analyse des Trinitrobenzolates (Fp.:93°) und seines Spektrums im sichtbaren Gebiet als 4-Butyl-azulen. Die Ausbeute beträgt dabei jedoch nur 23%, berechnet auf das eingesetzte Azulen. Das 4-Butyl-azulen ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber denen des Azulens selbst, weist jedoch nach der Plattner'schen Regel auf die erwartete Substitution in 4-Stellung hin. Die beobachteten Verschiebungen stimmen auch gut mit dem überein, was man beim bereits bekannten 4-Methyl-azulen festgestellt hat.

Absorptionsmaxima:

Azulen (m/μ)	4-Butylazulen (m/μ)	4-Methylazulen ⁵⁵⁾ (m/μ)	Verschiebung der Banden gegenüber denen des Azulens Substituent: -C ₄ H ₉ -CH ₃	
698 f	680 f	679 f	-18	-19
660 s	645 ss	643 s	-15	-17
631 f	618 f	617 f	-13	-14
603 s	590 s	590 s	-13	-13
579 f	570 f	568 f	- 9	-11
558 s	549 ss	549 s	- 9	- 9

Ähnlich wie mit dem Lithiumbutyl verläuft auch die Umsetzung des Azulens in ätherischer Lösung mit Lithiummethyl (38). In diesem Falle kann jedoch das zunächst entstehende Lithium-alkyl-dihydro-azulen als ein gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindliches, feinkristallines, gelbbraunes Pulver, das in Äther nur schwer löslich ist, isoliert werden. Die Analyse dieses Produktes ergab, dass ein Diätherat des Lithiummethyl-dihydro-azulens vorliegt. Die Hydrolyse dieser Verbindung mit verdünnter Salzsäure liefert das Methyl-dihydro-azulen, das

sich ebenfalls bei der Destillation zersetzt unter Bildung einer geringen Menge eines blauen Öls, des 4-Methyl-azulens. Auch bei der Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht nur wenig 4-Methyl-azulen, der grösste Teil der eingesetzten Dihydro-Verbindung geht in ein weisses Produkt über, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Das auf diese Weise nur in geringer Menge entstehende 4-Methyl-azulen wurde durch Vergleich seines Spektrums im Sichtbaren mit den Angaben von Pl. A. P l a t t n e r ⁵⁵⁾ sowie durch den Schmelzpunkt (177-178^o) und die Analyse des Trinitrobenzolats identifiziert.

Wenngleich die Anlagerung der Lithiumalkyle an Azulene mit sehr guten Ausbeuten, bis zu 89%, erfolgt, so verlief zunächst die Dehydrierung der sehr unbeständigen und stark zur Verharzung neigenden Dihydro-azulene entgegen der Vermutung, dass diese leicht in das konjugierte, bicyclische System übergehen würden, nur mit schlechten Ausbeuten.

b) Die Dehydrierung von Dihydro-alkyl-azulenen.

Da durch Destillation im H.V. oder auch Oxydation mit Luftsauerstoff die Dihydro-alkyl-azulene nur mit schlechten Ausbeuten in Azulene übergehen, wurde die Dehydrierung mit den verschiedensten Stoffen versucht.

Bei der Auswahl derartiger Dehydrierungsmittel musste die Beobachtung, dass sich die vorliegenden Dihydro-azulene bereits bei Temperaturen oberhalb 80^o spontan disproportionieren, dabei jedoch zum grössten Teil verharzen, berücksichtigt werden. Die meisten der für die Dehydrierung von Polyhydro-azulenen bisher bei den üblichen Azulene-Synthesen angewandten Dehydrierungsmittel schieden von vornherein aus, da diese zu hohe Temperaturen erfordern. Es wurde daher eine grosse Zahl von Verbindungen, von denen eine dehydrierende Wirkung bei tieferen Temperaturen zu erwarten war auf ihre Brauch-

barkeit im vorliegenden Falle geprüft.

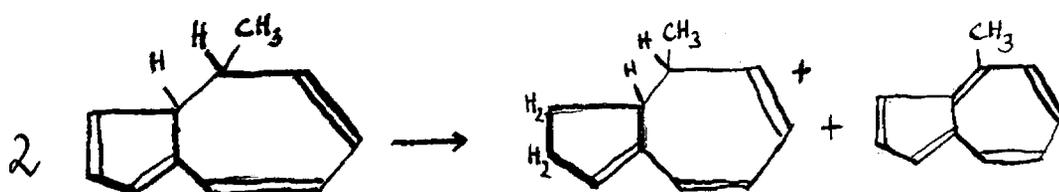
Das hatte nur in einem Falle Erfolg. Das von W. T r e i b s, R. S t e i n e r t und W. K i r c h h o f f ⁵⁹⁾ zur Dehydrierung von Poly-hydro-azulenen in siedenden Xylol verwendete Chloranil bewirkt überraschenderweise die Dehydrierung der Alkyl-dihydro-azulene in Äther schon bei Temperaturen unterhalb -50° (39) mit Ausbeuten bis zu 65% d.Th.

Alle anderen Reagenzien, anorganische wie organische, hatten keine dehydrierende Wirkung. Geprüft wurden im einzelnen: Alkalische Hypochlorit-Lösung, Jod in bicarbonathaltiger Lösung, Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung, Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, Perhydrol, Bleitetraacetat in Eisessig, A-Kohle, Mangandioxyd in Eisessig, Silberoxyd in Äther, Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Raney-Nickel in Eisessig, Bleidioxyd in absolutem Alkohol, Kupfer-II-Chlorid in Alkohol, Perchlorsäure in Chloroform, Ammoniumpersulfat in wässriger Lösung, Nitrobenzol, Nitrobenzol und Jod, Methylenblau in Alkohol, p-Benzochinon in Dibutyläther, Bromsuccinimid in Benzol, Benzoylperoxyd in Äther, Phthalomonopersäure in Äther und Chloramin T in Methanol hatten in diesem Falle keinen dehydrierenden Einfluss. Ein solches Ergebnis war, besonders im Hinblick auf die zum Teil erheblich höheren Redox-Potentiale dieser Verbindungen gegenüber dem des Chloranils völlig unerwartet.

Auch der Versuch (40), aus den Lithiumalkyl-dihydro-azulenen mit Triphenylbor Lithiumhydrid abzuspalten unter Komplexbildung zum Lithium-triphenylborhydrid und 4-Alkyl-azulen, nach dem Vorbild von G. W i t t i g und Mitarbeitern ⁷¹⁾ bei der Synthese des Tetraphenylbutadiens aus 1,4-Dilithium-1,4-tetraphenyl-butan, verlief nur unbefriedigend. Lediglich in der Schmelze mit Triphenylbor bei 160° trat eine Reaktion ein unter Bildung von 4-Alkyl-azulen in einer Ausbeute von 8%.

71) A. 563, 110 (1949).

Auch durch thermische Zersetzung der Metall-alkyl-dihydro-azulene im H.V. lassen sich die 4-Alkyl-azulene darstellen, jedoch nur mit schlechter Ausbeute (41). Ein ganz anderes Verhalten zeigten die Dihydroverbindungen bei der Behandlung mit Wasserdampf bei 100°. Lässt man nämlich eine Suspension von Lithiummethyl-dihydro-azulen in absolutem Hexan in eine laufende Wasserdampfdestillation eintropfen, das Metalladukt wird dabei sofort durch Wasserdampf zersetzt, so erhält man ein Gemisch aus Tetrahydro-4-methyl-azulen und 4-Methyl-azulen (42). Durch Destillation im H.V. lassen sich die beiden Verbindungen trennen und man erhält 31% 4-Methyl-azulen und 21% Tetrahydro-4-methyl-azulen, berechnet auf das eingesetzte Additionsprodukt. Es dürfte sich um eine Disproportionierung handeln.



Die Ursache dafür, dass die beiden Verbindungen nicht im gleichen Verhältnis isoliert werden können, ist sicher in der verhältnismässig grossen Unbeständigkeit des Tetrahydro-azulens zu suchen.

Das Tetrahydro-4-methyl-azulen ist ein sehr luftempfindliches, farbloses Öl ($Kp_{0,001} = 119^\circ$) das mit der geringsten Spur Sauerstoff sofort gelb wird. Es lässt sich in Essigester mit Platinoxid als Katalysator zum Dekahydro-4-methyl-azulen hydrieren (43), wobei ein farbloses Öl ($Kp_{0,001} = 103^\circ$) entsteht.

Nachdem es gelungen war, Lithiummethyl und -butyl an das

* Die Formulierung des Tetrahydro-4-methyl-azulens ist willkürlich; über die Stellung der Wasserstoffatome soll keine Aussage gemacht werden.

Azulen zu addieren, und durch Dehydrierung der entsprechenden Dihydro-azulene mit Chloranil das 4-Methyl- (51%) und 4-Butyl-azulen (46%) (43) in verhältnismäßig guten Ausbeuten darzustellen, wurden auf diese Weise auch das 4-Phenyl- (aus Azulen und Phenyllithium) mit 59% (44a) und das 4-p-Dimethylamino-phenyl-azulen (aus Azulen und p-Dimethylamino-phenyllithium) mit 65%iger Ausbeute (45) erhalten.

Das Phenyl-azulen gehorcht in seinem spektralen Verhalten nicht der Plattner'schen Regel. Die Maxima des Spektrums im Sichtbaren sind gegenüber denen des Azulens etwas nach längeren Wellenlängen verschoben, nicht aber um 15 m μ nach kürzeren Wellen, wie es die Regel fordert.

Absorptionsmaxima:

4-Phenyl-azulen (m μ)	Azulen (m μ)
699 f	697 f
662 s	662 s
634 f	633 f
604 s	603 s
583 f	579 f
561 s	554 s

Das Vorliegen eines Phenylazulens konnte jedoch nach einer Molekulargewichtsbestimmung nicht zweifelhaft sein. Die 4-Stellung des Phenyls ergab sich einwandfrei aus der Übereinstimmung des Trinitrobenzolat-schmelzpunktes mit dem des 4-Phenyl-azulens von A. St. P f a u und Pl. A. P l a t t n e r ¹¹⁾.

Das 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen kristallisiert in schönen Nadeln (Fp.: 121-122°). Sein schwarzbraunes Trinitrobenzolat schmilzt bei 156-157°. Es löst sich in Hexan und Äther mit blauer, in Aceton, Alkoholen und Benzol mit grüner Farbe. Während das 4-Phenyl-azulen praktisch gar keine Änderung der Farbe und damit auch der Absorption gegenüber dem Azulen zeigt, verschiebt die bathochrome Dimethylamino-Gruppe im Phenylsubstitu-

enten die Absorptionsmaxima im Sichtbaren gegen kürzere Wellenlängen hin, weshalb das kristallisierte 4- p-Dimethyl-aminophenyl -azulen grün und nicht mehr blau gefärbt ist.

Absorptionsmaxima:

4-p-Dimethylamino- phenyl-azulen (m/ μ)	4-Phenylazulen (m/ μ)	Verschiebung (m/ μ)
685 f	699 f	-14
648 s	662 s	-14
604 f	634 f	-10
595 s	604 s	- 9
574 m	583 f	- 9
554 s	561 s	- 7

Mit Chlorwasserstoff bildet dieses Azulen ein Hydrochlorid, das in schönen blauen Nadeln (Fp.: 186°) kristallisiert (45a). Mit Methyljodid erhält man das quartäre Salz in blauen Nadeln (Fp.: 167-168°) (45b).

Durch die Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird in beiden Fällen die Wirkung der chromophoren tertiären Aminogruppe aufgehoben und es tritt wieder die blaue Farbe des Azulens auf.

Aus Azulen und Lithiumdiäthylamid konnte das zu erwartende Diäthylamino-azulen nicht erhalten werden (46). Es bildete sich zwar zunächst unter Entfärbung der blauen Lösung ein Additionsprodukt, jedoch nach dessen Hydrolyse mit Alkohol und Dehydrierung mit Chloranil wurde das eingesetzte Azulen praktisch quantitativ zurückgewonnen.

Ebenfalls erfolglos verlief die Reaktion mit -Picollythium (47). Dieses gleiche Verhalten von Lithiumdiäthylamid und -Picollythium gegenüber Azulen, lässt vermuten, dass das -Picollythium auch in einer tautomeren Form reagieren kann, bei der das Lithium nicht an der Methylgruppe sondern am Stickstoff steht⁷²⁾.

72) K.Ziegler und H.Zeiser, A. 485, 174(1931).

A. G. A n d e r s o n, J. A. N e l s o n und J. J. T a - z u m a ⁷³⁾ haben bereits 1955 die Addition von Lithiumbutyl an Azulen in einem anderen Zusammenhang durchgeführt, ohne jedoch die stattgefundenen Umsetzung zu erkennen. Die genannten Autoren wollten in den von ihnen aus N-Chlor- oder N-Bromsuccinimid und Azulen dargestellten 1-Brom und 1-Chlor-azulen mit Lithiumbutyl einen Metall-Halogen-Austausch durchführen, um dann mit Kohlendioxyd zur Azulen-carbonsäure zu gelangen. Wie sie jedoch mitteilen, trat bei der Einwirkung von Lithiumbutyl auf 1-Brom-azulen rasche Entfärbung ein, aus dem Reaktionsgemisch konnte jedoch nach dem Behandeln mit CO₂ keine identifizierbare Verbindung isoliert werden. Sicherlich hatte in diesem Fall das Lithiumbutyl nicht mit dem Bromatom reagiert, sondern sich an die Fulven-Doppelbindung des Azulengerüsts addiert.

c) Die Reaktion von natrium-, kalium-, magnesium- und aluminium-organischen Verbindungen mit Azulen.

Das Azulen reagiert nicht nur mit Lithiumalkylen oder -arylen, sondern auch mit anderen metallorganischen Verbindungen. So wurde bei der Umsetzung des Azulens mit Natriumphenyl in absolutem Benzol das 4-Phenyl-azulen in 62%iger Ausbeute (44b) erhalten und mit Phenyl-isopropylkalium in absolutem Äther das 4-Phenyl-isopropyl-azulen (48), beides blaue Öle. Das Phenyl-azulen ist mit der aus Lithiumphenyl und Azulen erhaltenen Verbindung (44a) identisch. Das 4-Phenyl-isopropyl-azulen bildet kein Trinitrobenzolat. Sein Spektrum im Sichtbaren zeigt, wie auch das 4-Phenyl-azulen keine Verschiebung der Banden gegenüber denen des Azulens.

Absorptionsmaxima:

4-Phenyl-isopropyl-azulen (m/μ)	Azulen (m/μ)
699 f	697 f
662 s	662 s

73) Am. Soc. 75, 4980 (1953).

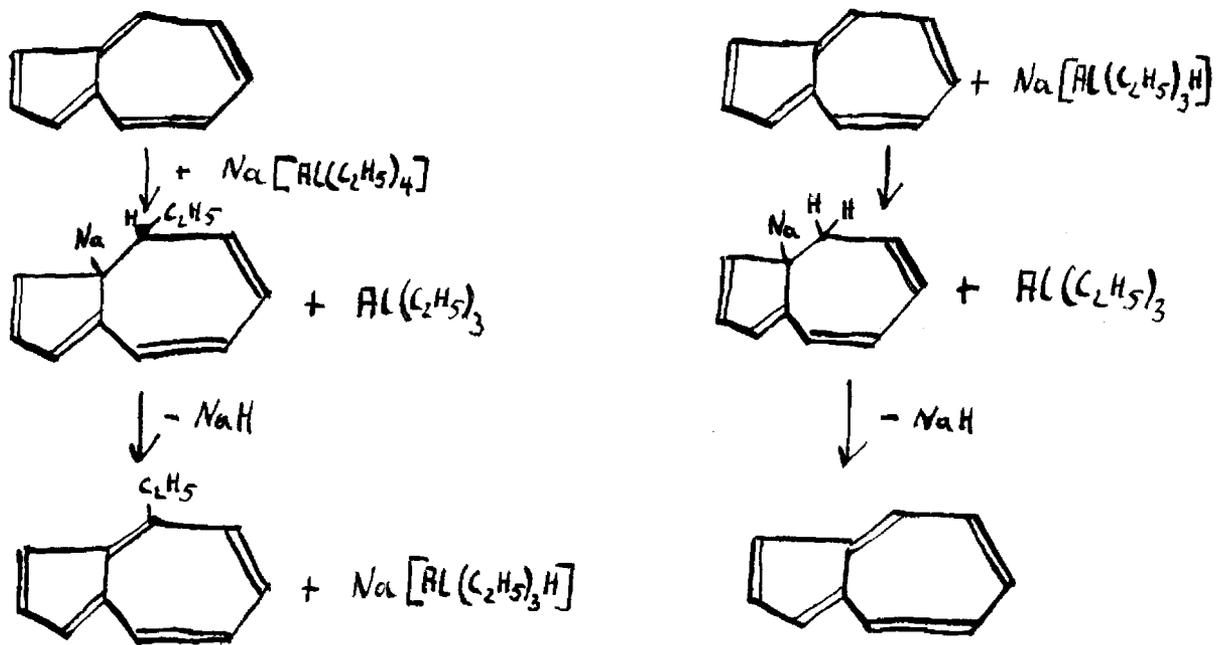
634 f
604 s
583 f
561 s

633 f
603 s
579 f
554 s

Im Gegensatz zu den alkaliorganischen Verbindungen lagern sich Grignard-Verbindungen (49) wie z.B. Äthyl- oder Butylmagnesiumchlorid, Magnesiumdibutyl (50) oder Aluminiumtriäthyl (51), wie sich zeigte, auch bei erhöhter Temperatur nicht an das Azulen an.

Natrium-aluminium-tetraäthyl dagegen reagiert in siedendem, absolutem Xylol mit Azulen unter Bildung von 4-Äthylazulen in einer Ausbeute von 45% (52). Das 4-Äthylazulen konnte nach den Literaturangaben ¹¹⁾ auf Grund seines Spektrums sowie des Schmelzpunktes seines Trinitrobenzoles (Fp.: 146-147°) identifiziert werden. Den gleichen Reaktionsverlauf beobachtet man, wenn zu einer blauen Lösung von Azulen in Aluminium-triäthyl bei etwa 160° metallisches Natrium gegeben wird. Dabei bildet sich intermediär Natrium-aluminium-tetraäthyl, das dann mit dem Azulen reagiert (51).

Bei der Umsetzung dieser metallorganischen Verbindung mit Azulen erhält man am Ende der Reaktion immer eine ganz erhebliche Menge Azulen zurück. Dies kann nicht darauf zurückzuführen sein, dass das Azulen etwa unvollständig reagiert, denn die blaue Farbe des Azulens verschwindet beim Zusammensetzen der zwei Stoffe völlig. Das Natrium-aluminium-tetraäthyl reagiert hier sicher nur als Natriumäthyl. Man kann nach der Addition das unbeteiligte Aluminiumtriäthyl weitgehend abdestillieren (52). Möglicherweise bewirkt dieses Aluminiumtriäthyl die Rückbildung des Azulens, in dem es in Masse seiner Entstehung dem gleichfalls gebildeten Natrium-alkyl-dihydro-azulen Natriumhydrid entreißt unter Bildung von Natrium-aluminium-triäthylhydrid, das seinerseits wiederum auf noch nicht umgesetztes Azulen Natriumhydrid überträgt. Die Hydrolyse und Dehydrierung des so entstehenden Alkyl-dihydro-azulens führt dann zu Azulen selbst.



Aber auch wenn man versucht, das entstehende Aluminiumtriäthyl durch Zugabe eines tertiärenamins, wie z.B. Dimethylcyclohexylamin, komplex zu binden, erhält man ein Gemisch von 4-Äthylazulen und Azulen (5a).

3.) Synthese von in 4- und in 8-Stellung disubstituierten Azulenen.

Die von K. Ziegler und F. Cressmann⁴¹⁾ erstmals beobachtete leichte Verschiebbarkeit von Doppelbindungen und Wasserstoffatomen in Fulven-Systemen muss auch den Azulenen eigen sein und die Ausbildung zweier mesomerer Grenzformen erlauben.



Danach sollte es möglich sein, ein zweites Molekül einer metallorganischen Verbindung an ein bereits in 4-Stellung substituiertes Azulen zu addieren, so dass man in 4- und in 8-Stellung disubstituierte Azulene bekommen würde. Dies gelingt tatsächlich.

Bei Zugabe einer ätherischen Lithiummethyl-Lösung zu einer

Lösung von 4-Methyl-azulen in absolutem Äther tritt unter exothermer Reaktion Entfärbung ein und die Additionsverbindung fällt als dunkelbrauner Niederschlag aus. Nach Hydrolyse mit Alkohol und Dehydrierung des Dihydro-azulens mit Chloranil in Äther erhält man das 4,8-Dimethyl-azulen in Form violetter Kristalle (Fp.: 69°) mit einer Ausbeute von 5% (53). Das Spektrum im sichtbaren Gebiet zeigt eine Verschiebung der Maxima gegenüber denen des Azulens um durchschnittlich $30 \text{ m}\mu$ ins kurzwelligere Gebiet, was mit der Porterung für Substitution in 4- und 8-Stellung nach der Plattner'schen Regel recht gut übereinstimmt⁵³⁾.

Auf dem gleichen Weg wurde das 4,8-Diphenyl-azulen (54) in Form blauer Kristalle (Fp.: $177-178^{\circ}$) und das 4-Phenyl-8-methyl-azulen (55) als blaues Öl erhalten.

Die Absorptionemaxima des 4,8-Diphenyl-azulens zeigen wieder genau wie beim 4-Phenyl-azulen praktisch keine Verschiebung gegenüber denen des Azulens, Jedoch wird die Intensität der Banden geringer.

Absorptionemaxima:

4,8-Diphenyl-azulen ($\text{m}\mu$)	Azulen ($\text{m}\mu$)
699 f	697 f
660 s	662 s
634f	633 f
604 s	603 s
583 m	579 f
557 s	554 s

Beim 4-Phenyl-8-methylazulen ist die Überlagerung der beiden Substituenten-Wirkungen, die der Phenyl-Gruppe und der Methyl-Gruppe gut zu erkennen. Dem Phenyl-azulen entspricht die Verminderung der Bandenintensität, ausserdem ist eine der Methyl-Gruppe in 8-Stellung entsprechende Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellen-

längen erfolgt.

Absorptionsmaxima:

4-Phenyl-6-methyl- azulen (m/ μ)	4-Phenylazulen (m/ μ)	Verschiebung (m/ μ)
682 f	699 f	-17
681 m	633 f	-48
575 f	583 f	-8

Auch das 4-[p-Dimethylaminophenyl]-azulen setzt sich noch einmal mit p-Lithium-dimethyl-anilin um (56). Es bildet sich eine feinkristalline, gelbbraune Additionsverbindung, das Lithium-4,8[bis-p-Dimethylamino-phenyl]-dihydro-azulen, daraus erhält man das 4,6-[bis-p-Dimethylamino-phenyl]-azulen, eine grüne, sehr gut kristallisierende Verbindung (Sp.: 252-253°) mit einer Ausbeute von 47%. Sie ist unlöslich in Hexan und Cyclohexan, löslich in Benzol, Äther und Dioxan mit grüner Farbe.

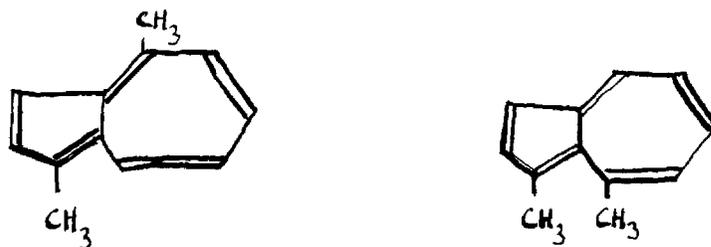
Das Spektrum der benzolischen Lösung ist sehr wenig ausgeprägt. Dies mag jedoch am Lösungsmittel liegen, denn auch das unsubstituierte Azulen selbst liefert in Benzol ein anderes, weniger ausgeprägtes und banden-ärmeres Spektrum als in Hexan.

Absorptionsmaxima (m/ μ): 678 s, 680 s, 576 s.

Im 5-Ring bereits substituierte Azulene reagieren mit metallorganischen Verbindungen, wie sich zeigte, sehr viel träger als das Azulen selbst. Die Umsetzung von 1-Methyl-azulen mit Lithiummethyl verläuft langsam (bei Zimmertemperatur sind mehrere Stunden erforderlich) und die Dehydrierung des entsprechenden Dihydro-azulens mit Chloranil muss in siedendem Äther durchgeführt werden (57).

Bei dem so dargestellten blauen Öl musste es sich ent-

weder um das 1,4- oder das 1,8-Dimethyl-azulen handeln.



An welcher Stelle die Addition des Lithiummethyls erfolgte, konnte nicht vorausgesehen werden. Die Spektren im sichtbaren Bereich beider Verbindungen sollten auf Grund der Plattner'schen Regel identisch sein und die von Pl. A. Plattner und Mitarbeitern⁷⁴⁾ aufgenommenen Spektren zeigen tatsächlich nur geringfügige Abweichungen voneinander. Nur die Schmelzpunkte der Trinitrobenzolate unterscheiden sich, nach den Angaben der Autoren um 5°. Aus diesen Gründen war es nicht leicht, die Frage ganz zweifelsfrei zu entscheiden, welche Verbindung sich in diesem Fall gebildet hatte, zumal Vergleichspräparate fehlten. Der Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats (Fp.: 178°) des erhaltenen Azulens stimmt sehr gut mit den Angaben der genannten Autoren für das 1,4-Dimethyl-azulens überein. Auch die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich des Spektrums passen im ganzen besser zu denen des 1,4-disubstituierten Azulens.

Absorptionsmaxima:

1,4-Dimethylazulen ⁷⁴⁾ (m/ μ)	gefundene Werte (m/ μ)	1,8-Dimethyl-azulen ⁷⁴⁾ (m/ μ)
721 f	719 f	724 f
691 s	690 s	689 m
652 f	649 f	657 f
625 m	625 s	626 m
595 f	596 f	599 f
571 s	572 s	575 s
548 s	548 s	550 s

Aus diesem Grunde darf es als ziemlich sicher gelten, dass die Umsetzung zu einem 1,4-Dimethyl-azulen geführt hat.

74) *Helv.* 3, 907 (1940); *Chem. Rev.* 50, 173 (1955).

Auch das 1-Isopropyl-azulen wurde mit Lithiummethyl umgesetzt, wobei nach Hydrolyse und Dehydrirung ein Isopropyl-methyl-azulen als blaues Öl resultierte (58). Sein Spektrum entspricht nicht dem eines 1,4- bzw. eines 1,8-disubstituierten Azulens.

Absorptionsmaxima:

1,4-Dimethyl-azulen (m/ μ)	Isopropyl-methyl-azulen (m/ μ)	1,8-Dimethyl-azulen (m/ μ)
721	717	724
691	691	689
652	675	657
635	643	626
595	593	599
571	553	575
548	536	550

Durch Einführung (59) einer weiteren Methylgruppe in dieses Azulen mit Hilfe von Lithiummethyl, wobei die Addition der metallorganischen Verbindung nur in siedendem Äther möglich ist, wird ein violetttes Öl erhalten, das ein Trinitrobenzolat vom Schmelzpunkt 151-151^o bildet. Sowohl die Absorptionsbanden als auch der Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats stimmen mit den Angaben von B. S u s z, A. S t. P f e u und Pl. A. P l a t t n e r ⁷⁵⁾ für das 1-Isopropyl-4,8-Dimethyl-azulen (Vetiv-azulen) überein.

Dieses überraschende Ergebnis kann nur so gedeutet werden, dass unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Isopropylgruppe von der 1- in die 8-Stellung gewandert ist. Eine solche Wanderung der Isopropylgruppe am Azulenkernel ist schon häufiger beobachtet worden ³⁵⁾, jedoch nur bei hohen Temperaturen. Da hier lediglich in siedendem Äther gearbeitet wurde, ist diese Substituentenwanderung erstaunlich. Wann sie eingetreten ist, ob bei der ersten oder zweiten Umsetzung mit Lithiummethyl oder aber bei der

75) Helv. 20, 469 (1937).

Dehydrierung mit Chloranil, muss in einer weiteren Untersuchung geklärt werden. Wenngleich auch das Spektrum des zunächst dargestellten Isopropyl-methyl-azulens mit dem eines 1,4- oder eines 1,8-disubstituierten Azulens nicht übereinstimmt, so entspricht es nach der Plattner'schen Regel auch nicht einem 2,4- bzw. 2,8-disubstituierten Azulen.

Theoretische Verschiebung für 1,4-Substitution:

$$(+36 \text{ m}/\mu) + (-15 \text{ m}/\mu) = +21 \text{ m}/\mu$$

Theoretische Verschiebung für 2,4-Substitution:

$$(-10 \text{ m}/\mu) + (-15 \text{ m}/\mu) = -25 \text{ m}/\mu$$

Absorptionsmaxima:

Isopropyl-methyl-azulen (m/μ)	Azulen (m/μ)	Verschiebung (m/μ)
717	698	+19
692	660	+32
675		
643	631	+12
593	603	+10
553	579	-26
536	558	-22

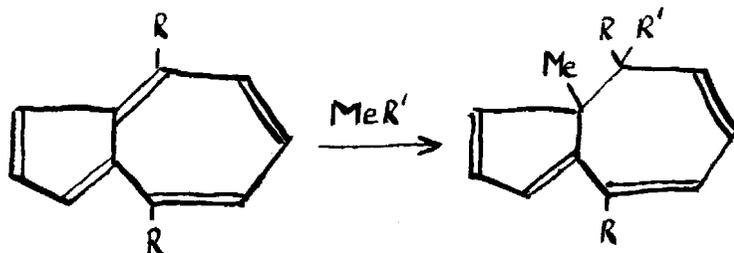
Ein direkter Vergleich mit dem 1-Isopropyl-4-methyl- oder dem 2-Isopropyl-4-methyl-azulen konnte bisher nicht durchgeführt werden, da diese Verbindungen noch nicht dargestellt wurden. Ein Vergleich des Spektrums des Isopropyl-methyl-azulens mit dem des 2-Äthyl-4-methyl-azulens ⁷⁶⁾ zeigt keine Übereinstimmung der Banden:

Absorptionsmaxima:

Isopropyl-methyl-azulen (m/μ)	2-Äthyl-4-methyl-azulen ⁷⁶⁾ (m/μ)
717	670
692	646
675	632
643	611
593	590
553	576
536	562

⁷⁶⁾T. Wagner-Jauregg u. Mitarbeiter, B. 78: 1892 (1943):

Wenn die Vorstellung richtig ist, dass es sich bei der Reaktion von metallorganischen Verbindungen mit Azulen um eine Addition an der cyclischen Fulven-doppelbindung handelt, so dürfte eine Anlagerung an ein 4,8-disubstituiertes Azulen zwar grundsätzlich noch möglich, eine Dehydrierung zu einem 3-fach substituierten Azulene jedoch unmöglich sein. Es fehlt dann ein zur Dehydrierung zum konjugierten 5-fach ungesättigten bicyclischen System notwendiges Wasserstoffatom.



Ein Versuch (60) zeigte, dass das 4,8-Diphenyl-azulen mit einem Molekül Lithiumphenyl in ätherischer Lösung tatsächlich unter Entfärbung der blauen Lösung reagiert. Nach der Hydrolyse mit Alkohol und Dehydrierung mit Chloranil erhält man jedoch das eingesetzte Diphenyl-azulen beinahe quantitativ zurück. Es bleibt eine offene Frage, ob die Entfärbung in der ersten Phase auf das Eintreten einer Addition an der Fulvenbindung beruht. Die Rückbildung des Diphenyl-azulens wäre dann nur durch die Lösung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich.

VI. Die Reaktion der Azulene mit Carbonium-Salzen.

Synthese von im 5-Ring substituierten Azulenen.

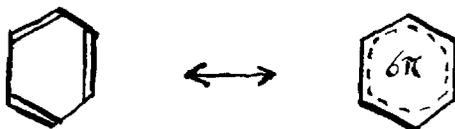
Die Azulene unterscheiden sich von den isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffen durch ihre ausgeprägte Basizität, die bereits von A. E. S h e r n d a l ⁸⁾ erkannt und zur Isolierung und Reinigung der blauen Kohlenwasserstoffe ausgenutzt wurde.

Auf Grund quantitativer Untersuchungen der basischen Eigenschaften der Azulene durch Pl. A. P l a t t n e r und seiner Mitarbeiter ⁷⁷⁾ weiss man heute, dass in Lösungen von Azulenen in Säuren echte Saure-Basen-Gleichgewichte vorliegen. Die Beteiligung nur eines Protons an der Salz- bildung wurde bereits von den genannten Autoren durch Leitfähigkeitsmessungen und von W. T r e i b s ⁷⁸⁾ durch Titration des Salzsäure-Addukts des Guajazulens bewiesen.

Vergleichende Untersuchungen der Protonenaffinität zeigten, dass die Azulene extrem stark basische Kohlenwasserstoffe sind, etwa von der gleichen Basenstärke wie o- und p-Ni- tranilin.

Der spezifische Basencharakter der Azulene findet eine anschauliche Erklärung durch folgende Überlegung:

Wie schon E. H ü c k e l ⁷⁹⁾ 1931 erkannt hat, ist ein π -Elektronensextett für die Resonanzstabilität aromatischer Verbindungen verantwortlich zu machen. Diese Forderung ist bei dem Benzol erfüllt.



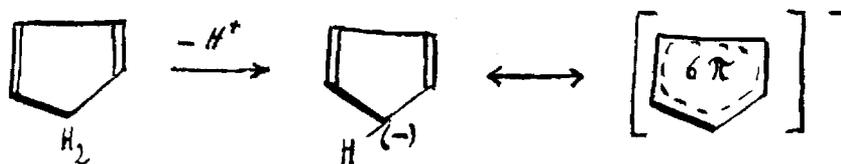
77) Helv. 35, 1036 (1952).

78) A. 576, 110 (1952).

79) Z. Phys. 70, 204 (1931); 72, 310 (1931);

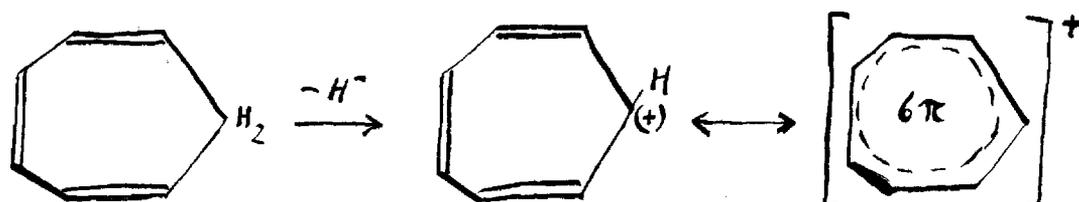
76, 628 (1932).

Im Cyclopentadien findet ein Übergang in den aromatischen Zustand (π -Elektronensextett) durch Bildung des Cyclopentadienyl-Anions ⁷⁹⁾ statt,



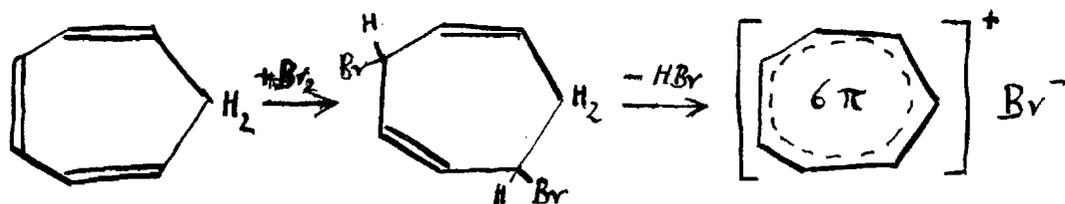
was sich in der Acidität des Cyclopentadiens und der Bildung salzartiger Cyclopentadien-metalverbindungen ⁶⁴⁾ zeigt.

Das Cycloheptatrien kann durch den Übergang in das Cycloheptatrienylum-Kation (Tropylium-ion) diese Resonanzstabilität erlangen:

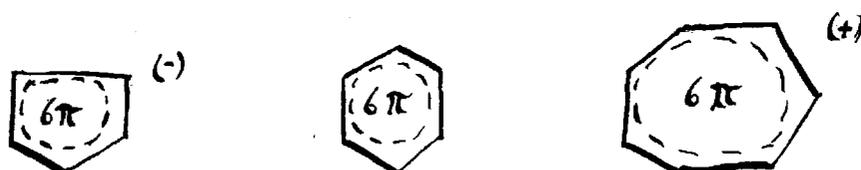


Diese bereits von E. H u c k e l vorausgesagte Stabilität des Tropylium-ions konnte in jüngster Zeit von W. v. E. D o e r i n g und L. H. K n o x ⁸⁰⁾ mit der Darstellung des salzartigen Tropylium-Bromids bewiesen werden:

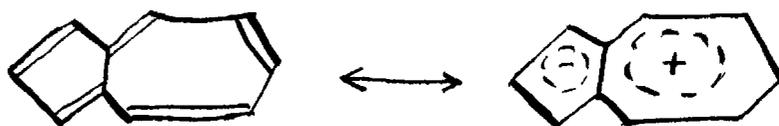
80) Am. Soc. 76, 3203 (1954).



Somit lässt sich eine Reihe dieser cyclischen Verbindungen aufstellen, in der alle drei aromatischen Charakter besitzen, die beiden Äusseren in Form von (-bzw.+) Ionen:

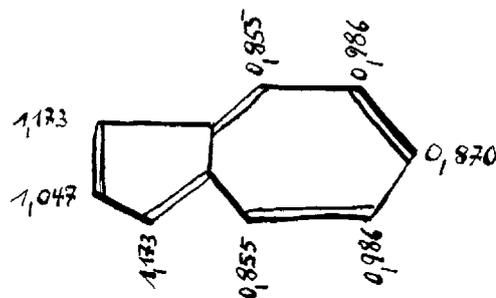


Dem Azulen liegt nun ein kondensiertes Fünf-Sieben-Ring-System zu Grunde und man erkennt leicht, dass sowohl im 5-Ring als auch im 7-Ring eine Resonanzstabilisierung möglich ist unter Ausbildung einer Betainstruktur mit einem Cyclopentadienyl-Anion und einem Tropylium-Kation.

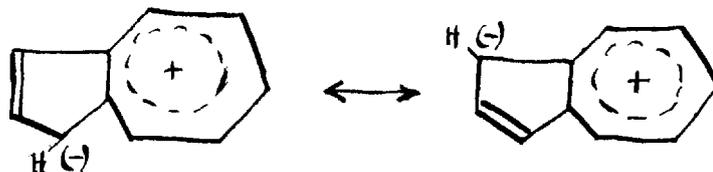


Die Berechnung der Elektronendichteverteilung im Azulen durch R. D. B r o w n ⁸¹⁾ auf der Grundlage der Molekülbahntheorie führte zu den folgenden Werten:

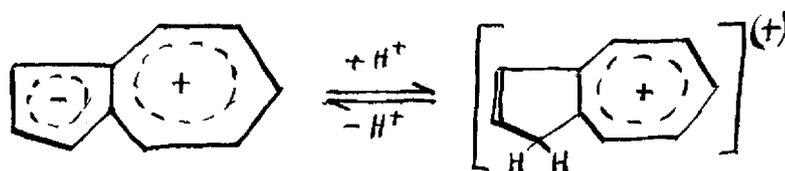
81) Trans. Faraday Soc. 44, 984 (1948).



In Übereinstimmung damit stehen auch die Berechnungen von E. Heilbronner und M. Simonetta^{8*)}, die durch spektroskopische Messungen experimentell bestätigt wurden, wonach von den rein formal möglichen sechs Azulenumionen, die Ionen mit der negativen Ladung am Kohlenstoffatom 1 bzw. 3 die stabilsten sind.



Diese Struktur lässt bereits die Basizität der Azulene erkennen und das in Säuren vorliegende Säure-Basen-Gleichgewicht lässt sich demnach folgendermassen formulieren:



Auf Grund dieser Erkenntnisse wird heute das Azulen als "quasi benzoides" System aufgefasst bei dem der 7-Ring und der 5-Ring durch je ein gekoppeltes π -Elektronensextett stabilisiert sind. Es trägt in der 1-

8*) Helv. 35, 1049 (1952).

und 3-Stellung des 5-Rings negative Ladungen (Elektronenanhäufungen) und ist dort elektrophile, in der 4- und 8-Stellung dagegen nucleophile Angriff zugänglich.

In Übereinstimmung mit dieser Auffassung lässt sich das Azulen in 1- und 3-Stellung nitrieren, halogenieren, diazotieren, sulfonieren sowie nach Friedel-Crafts acetylieren^{24) 73) 83)}.

Die Addition metallorganischer Verbindungen an das Azulen steht ebenfalls im Einklang mit der polaren Struktur der Azulene. Die metallorganische Komponente mit dem Schwerpunkt der positiven Ladung an Metallatom kann sich nur derart addieren, dass das Metallatom an den negativen 5-Ring und das Alkyl- oder Aryl-Anion an den positiven 7-Ring und zwar an das Kohlenstoffatom mit der geringsten Elektronendichte, nämlich in 4- oder 8-Stellung, tritt.

Die Fähigkeit der Azulene, eine Betainstruktur auszubilden, machte es wahrscheinlich, dass auch eine, der Addition metallorganischer Verbindungen an Azulene genau entgegengesetzte Anlagerung, nämlich die von Carboniumsalzen, möglich ist. Dabei sollte das Carboniumion in 1- oder 3-Stellung des 5-Rings und das Anion an den positiven 7-Ring treten. Durch Hydrolyse eines solchen Salzes war mit der Bildung eines 1- oder 3-substituierten Azulens zu rechnen.

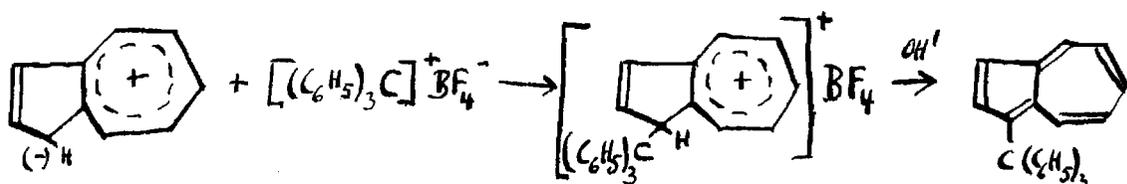
Die direkte Substitution des Azulens auf diesem Wege liess sich verwirklichen⁸⁴⁾. Bei der Einwirkung des, nach H. M e e r w e i n und Mitarbeitern⁸⁵⁾ aus Triphenylmethyl-äthyl-äther und Borfluorid-Ätherat hergestellten

83) W. Treibs und Mitarbeiter, A. 586, 194-212 (1954).

84) vgl. auch W.L.Galloway, D.H.Reid u. W.H.Stafford, Chem. and Ind. 1954, 724.

85) Z. angew. Ch. 67, 374 (1955).

Triphenylmethyl-fluoborats auf Azulen in absolutem Benzol fällt bei Zimmertemperatur sofort ein grüner kristalliner Niederschlag aus, der sich als das Triphenylmethyl-azulylfluoborat erwies (61a).



Bringt man diesen Niederschlag an die Luft, so tritt rasch Blaufärbung ein unter Abspaltung von Borfluorwasserstoffsäure und man erhält in einer Ausbeute von 75% (berechnet auf Azulen) das Triphenylmethyl-azulen in himmelblauen, seidenglänzenden Nadeln (Fp.: 281-282°). Ihr Spektrum im sichtbaren Bereich zeigt nur ein breites Maximum bei 616 m μ , so dass sich auf Grund dessen keine Entscheidung über die Stellung des Substituenten fällen lässt.

Mit Triphenylchloromethan in flüssigem Schwefeldioxyd (62), worin das Halogenid als Carboniumsalz vorliegen sollte, tritt mit Azulen eine Grünfärbung des Reaktionsgemisches ein und nach dem Abdampfen des Schwefeldioxydes bleibt eine grüne Masse zurück, aus der kein Azulen isoliert werden kann. Ähnlich verläuft die Umsetzung von Triphenylmethyl-fluoborat mit Azulen in flüssigem Schwefeldioxyd (63). Es konnte nicht aufgeklärt werden, warum der Reaktionsverlauf unter diesen Bedingungen so unübersichtlich ist. Azulen selbst wird von flüssigem Schwefeldioxyd allein nicht angegriffen.

Triphenylmethyl-perchlorat reagiert in absolutem Aceton mit Azulen unter Grünfärbung und bei der Aufarbeitung erhält man nur Verharzungsprodukte (64).

Nimmt man die Umsetzung mit Triphenylchloromethan jedoch in siedendem absolutem Benzol in Gegenwart von Spuren

Quecksilber-II-chlorid vor, so setzt sehr rasch eine heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Sobald diese beendet ist, erhält man aus der blauen Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels das Triphenylmethylazulen in einer Ausbeute von 61% (berechnet auf Azulen) (61b).

Das Acetyl-fluoborat setzt sich mit dem Azulen im Gegensatz zum Triphenylmethyl-fluoborat in flüssigem Schwefeldioxyd gut um (65). Man erhält zunächst eine braune Lösung, aus der sich in einfacher Weise das 1-Acetylazulen, ein rotviolettes Öl in 60%iger Ausbeute isolieren lässt. Das Keton wurde durch das grüne Semicarbazon (Fp.: 829-830°) und durch Vergleich seines Spektrums im Sichtbaren mit den Literaturangaben⁷³⁾ identifiziert.

Vom Verlauf der Reaktion des Azulens mit Acetyl-fluoborat darf man sicher auf die des Azulens mit Triphenylmethyl-fluoborat schließen. Das oben beschriebene Triphenylmethylazulen ist somit als 1-substituiertes Derivat anzusprechen.

Das nach H. M e e r w e i n und Mitarbeitern⁸⁵⁾ sehr leicht zugängliche Triäthoxycarbonium-fluoborat, bei dessen Umsetzung mit Azulen nach Verseifung des zunächst gebildeten Orthoesters ein Azulen-carbonsäureester entstehen sollte, reagiert mit Azulen nur unter Bildung grüner Verharzungsprodukte (66), die auch bei der Einwirkung von Triäthylloxonium-fluoborat und auch Borfluorid-Ätherat auf Azulen entstehen (67,68).

Die Carbäthoxy-fluoborate verhalten sich bei chemischen Reaktionen offenbar nicht in allen Fällen wie echte Carboniumsalze, sondern auch wie tertiäre Oxoniumsalze. Definierte Reaktionsprodukte entstehen nur, wenn echte Carboniumsalze an die polare Struktur des Azulens addiert werden. Mit Oxoniumsalzen treten unübersichtliche Reaktionen ein.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Zu allen bisher in der Literatur beschriebenen Synthesen des Azulens gehört in der Endstufe eine Dehydrierung. Dabei werden nur unbefriedigende Azulen-Ausbeuten erhalten. Meistens betragen sie wenige Prozente oder nur Bruchteile eines Prozents der theoretisch maximal möglichen Ausbeuten.

Es wird eine neue Azulen-Synthese beschrieben, die keiner Dehydrierungsreaktion bedarf.

Ihr liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass die Azulene innere Fulvene aus Glutacondialdehyd und Cyclopentadien darstellen.

Glutacondialdehydderivate sind durch Aufspaltung quartärer Pyridiniumsalze leicht zugänglich und kondensieren mit Cyclopentadien zu entsprechenden Fulvenen, die beim Erhitzen in Azulen übergehen. Die Azulen-Ausbeuten liegen dabei über 60% d.Th., berechnet auf die für die Herstellung der ersten Vorstufe benötigten Ausgangsstoffe.

Die Synthese ist auch auf substituierte Cyclopentadiene und solche Glutacondialdehydderivate, die sich von Pyridin-homologen ableiten, zu übertragen. Dadurch ist es möglich, zahlreiche Substitutionsprodukte des Azulens darzustellen.

Die nahe Beziehung zwischen Glutacondialdehyd und Pyridin lässt die neue Azulen-Synthese schematisch auf eine Kondensation von Pyridin und Cyclopentadien unter Ammoniak-Abspaltung zurückführen. Dieses Grundprinzip wird weitgehend verwirklicht durch Versuche, die zeigen, dass auch aus quartären Salzen des Pyridins oder seiner Homologen und Cyclopentadien-Natrium unter gewissen Bedingungen die entsprechenden Azulene sich bilden.

Die Auffindung von zwei neuen Reaktionen der Azulene ermöglicht die Einführung von Substituenten in das bicyclische System des Azulens in einfacher Weise.

Es wurde gefunden, dass man an die cyclische Fulvenbindung der Azulene, die in 4- oder 8-Stellung unsubstituiert sind, metallorganische Verbindungen, insbesondere solche der Alkalimetalle, addieren kann. Dabei bilden sich Metall-alkyl- oder -aryl-dihydro-azulene. Durch Hydrolyse und anschliessende Dehydrierung der entsprechenden Dihydro-azulene erhält man in 4- oder 8-Stellung substituierte Azulene. Die leichte Verschiebbarkeit von Doppelbindungen in solchen Systemen ermöglicht eine zweite Addition einer metallorganischen Verbindung, was zu 4,8-disubstituierten Azulenen führt.

Ferner konnte gezeigt werden, dass das Azulen in seiner polaren Grenzform Carboniumsalze zu addieren vermag. Dabei entstehen primär die entsprechenden Azulenium-Salze. Bei deren Hydrolyse erhält man in 1-Stellung substituierte Azulene.

Aus Glutacondialdehydderivaten und Cyclopentadienen bzw. quartären Pyridinium-Salzen und Cyclopentadien-Natrium wurden folgende Azulene dargestellt:

Azulen	1-[β -Diäthylamino-isopropyl]-azulen
1-Methyl-azulen	1-[p -Dimethylamino-benzyl]-azulen
1-Isopropyl-azulen	1-[2-Piperidino-isopropyl]-azulen
1,2-Benzazulen	1-[1-Methyl-decyl]-azulen
1-sek. Butyl-azulen	1-[α -Phenyl-äthyl]-azulen
1-[1-Methyl-decyl]-azulen	4-Methyl-azulen
1-[α -Phenyl-äthyl]-azulen	5-Methyl-azulen
1-Benzhydryl-azulen	6-Methyl-azulen
4,6-Dimethyl-azulen	
4,8-Dimethyl-azulen	

Durch Addition metallorganischer Verbindungen an Azulene oder Anlagerung von Carboniumsalzen an das Azulen konnten

folgende Azulene hergestellt werden:

4-Methyl-azulen	4,8-[Bis-p-dimethylamino-phenyl]-azulen
4-Phenyl-azulen	1,4-Dimethyl-azulen
4-Äthyl-azulen	2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen = Vetiv-azulen
4-Butyl-azulen	1-Acetyl-azulen
4-Phenylisopropyl-azulen	1-Triphenylmethyl-azulen
4,8-Dimethyl-azulen	
4,8-Diphenyl-azulen	
4-Phenyl-8-methyl-azulen	
4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen	

B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e
=====

I. Versuche zur Kondensation des Cyclopentadiens
mit Glutacondialdehydderivaten.

(1) Cyclopentadien und Na-glutacondialdehyd.

Zu der rotgefärbten Lösung von 6 g ($1/20$ Mol) Natriumglutacondialdehyd in 100 ccm abs. Methanol wurden 3,6 g ($1/20$ Mol + 10%) frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben und diese Mischung mit einer Auflösung von 1,2 g Natrium in 15 ccm abs. Methanol versetzt. Weder bei Zimmertemperatur noch beim Siedepunkt des Methanols trat eine Reaktion ein. Die Farbe der Lösung veränderte sich im Laufe von 12 Stunden nicht. Beim Einengen der Lösung auf 50 ccm kristallisierte der grösste Teil des eingesetzten Na-glutacondialdehyds aus und konnte unverändert zurückgewonnen werden.

(2) Cyclopentadien und Benzoyl-glutacondialdehyd.

4 g ($1/50$ Mol) Benzoyl-glutacondialdehyd wurden in 50 ccm abs. Äthanol gelöst und zu dieser Lösung 1,4 g ($1/50$ Mol) Cyclopentadien und eine Auflösung von 0,4 g Natrium in 5 ccm abs. Äthanol gegeben. Bei Zimmertemperatur trat keine Reaktion ein. Beim Erhitzen auf etwa 50° färbte sich die anfänglich klare, gelbliche Lösung sehr schnell dunkelbraun und nach kurzer Zeit schied sich ein dunkelbraunes Harz ab, das in Äther unlöslich, in Aceton nur wenig löslich war. Es wurde nicht näher untersucht.

(3) Darstellung des 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5 (II).

312,5 g (1 Mol) 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-(5)-anil-chlormethylat (hergestellt nach Th. Zincke und H. Würker⁴⁵) werden in 750 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man unter intensivem Rühren eine 20%ige Lösung von 80 g (2 Mol) Natriumhydroxyd in Wasser. Die Reaktionsmischung verfärbt sich dabei von tiefrot nach hellbraun. Nach etwa 10-15 Minuten verdünnt man mit 1 000 ccm

Wasser und neutralisiert mit verd. Essigsäure. Dabei scheidet sich der entstandene Aldehyd II ölig ab und wird zusammen mit dem gleichfalls entstandenen Methylanilin mit Benzol ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen der benzolischen Phase mit Wasser destilliert man das Benzol im Wasserstrahlvakuum, und anschliessend das Methylanilin im H.V. ab. Der zurückbleibende Aldehyd kristallisiert beim Abkühlen auf Zimmertemperatur in braunen Nadeln und kann durch Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50 - 80°) gereinigt werden. Man erhält so den Aldehyd II in feinen gelben Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 78° (Lit.-Fp.: 78°)⁴⁵.

Ausbeute: 149 g = 80% d.Th.

Anstelle des Chlormethylats der Schiff'schen Base kann man auch ihr Brommethylat in der beschriebenen Weise in den Aldehyd II überführen.

(4) Darstellung des 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5-anil-brommethylats (IIV) aus der Pyridin-Brom-Additionsverbindung.

Zu 79 g (1 Mol) Pyridin in 200 ccm 5n-Salzsäure lässt man in der Kälte unter Rühren 160 g (2 Mol) Brom tropfen. Dabei fällt die Pyridin-Brom-Additionsverbindung⁴⁹ als gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in 200 ccm Wasser suspendiert. Zu dieser feinen Suspension wird eine Lösung von 65 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser schnell zugegeben. Dabei bildet sich das fast farblose, in Wasser schwer lösliche und verhältnismässig unbeständige Pyridin-Bromcyan-Addukt. Die Suspension wird mit 100 ccm Äther überschichtet und man gibt dann zu dieser Mischung unter intensiver Rührung und Kühlung 14 g (2 Mol) Methylanilin. Sogleich färbt sich das Reaktionsgemisch tiefrot und das Bromid des Di-(methylanilids) des Glutacondialdehyds kristallisiert aus. Nach beendeter Reaktion saugt man das Reaktionsprodukt ab, wäscht gut mit Eiswasser und 5n-Salzsäure nach und kristallisiert anschliessend aus Methanol-Wasser (1:2) um. Das Brommethylat der Schiff'schen

Base (IV) wird in langen, dunkelroten Nadeln, Fp.: 138 - 139° (Lit.-Fp.: 139°)⁴⁶⁾ erhalten.

Ausbeute: 318 g = 89% d.Th.

(5) Kondensation des Cyclopentadiens mit 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5(II).

187 g (1 Mol) 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5 werden in 400 ccm abs. Äthanol in der Wärme gelöst und zusammen mit 72,6 g (1 Mol + 10%) frisch destilliertem Cyclopentadien zu einer Auflösung von 23 g Natrium in 400 ccm abs. Äthanol unter Eiskühlung gegeben. In stark exothermer Reaktion färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Beim Erkalten scheidet sich ein Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit stark verdünnter Essigsäure nachgewaschen wird. Nach dem Trocknen kristallisiert man aus Hexan oder Äthanol um und erhält das 1-N-Methylanilino-pentadien-2,4-yliden-1-cyclopentadien-2,4 (V) in schönen dunkelroten, verzweigten Nadeln. Fp.: 112 - 113,5°.

Ausbeute: 216 g = 92% d.Th.

$C_{17}H_{17}N$ (35) Ber.: C 86,75% H 7,28% N 5,95%
Gef.: C 86,55% H 7,59% N 6,12%

Das Pulver ist gegen Säuren instabil; es verharzt in deren Gegenwart, besonders bei erhöhter Temperatur.

(6) Kondensation des Cyclopentadiens mit 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5-anil-brommethylat.

Zu einer Lösung von 35,7 g (1/10 Mol) des Brommethylats der Schiff'schen Base IV in 100 ccm abs. Äthanol gibt man eine Auflösung von 4,6 g Natrium in 30 ccm abs. Äthanol. Diese Mischung wird ca. 30 Minuten auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur lässt man 7,2 g (1/10 Mol + 10%) Cyclopentadien in das Reaktionsgemisch eintropfen. Nach 2 - 3 Stunden kristallisiert das entstandene Pulver in der Kälte aus. Man saugt den Kristallbrei ab und wäscht ihn zur restlosen Entfernung des Methylanilins mit kalter verdünnter Salzsäure, danach sofort mit 5%iger Soda-Lösung zur Entfernung der Säure. Nach dem Umkristallisieren aus

Hexan wird das Fulven V in dunkelroten, verzweigten Nadeln mit dem Schmelzpunkt $112 - 112,5^{\circ}$ erhalten.

Ausbeute: 17,8 g = 76% d.Th.

Die Identität dieser Verbindung mit dem in Versuch (5) dargestellten Fulven wurde durch einen Mischschmelzpunkt mit diesem, der keine Depression ergab, nachgewiesen.

II. Überführung des 1-N-Methylanilino-pentadien-(2,4)-yliden-1-cyclopentadien-2,4 (V) in Azulen.

(7) Durch Erhitzen des Fulvens V.

Es wurden jeweils 1,17 g (1/300 Mol) des Fulvens V in einem kleinen Destillierkolben erhitzt. Das dabei entstehende Azulen sublimierte zum Teil in die gekühlte Vorlage, zum Teil ging es zusammen mit dem gleichfalls entstehenden Methylanilin als grünblaues Öl über. Stets blieb ein verkohlter Rückstand im Destillierkolben zurück. Das blaue Sublimat und das grünblaue Öl wurden gemeinsam in Hexan aufgenommen und die Hexan-Phase zur Entfernung des Methylanilins mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgeschüttelt, mit verdünnter Sodaaesung neutral gewaschen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid an einer Aluminiumoxydsäule gereinigt. Der Azulengehalt der so erhaltenen blauen Lösungen wurde durch Bestimmung der Absorption bei $653 \text{ m}\mu$ ermittelt. Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Azulenausbeute sehr stark von der Temperatur, auf die das Fulven erhitzt wird, abhängig:

Temperatur	Azulenausbeute
100°	--
150°	64 mg= 10%
200°	146 mg= 25%
250°	255 mg= 46%
300°	197 mg= 31%

Nach dem Abdestillieren des Hexans hinterblieben dunkelblaue Kristalle, die bei Zimmertemperatur in Wasserstrahlvakuum sublimiert wurden. Das Azulen wurde in blauviolett schimmernden dünnen Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 99° (Lit.-Fp.: $98,5-99^{\circ}$)¹⁵⁾ erhalten. Sein aus Äthanol umkristallisiertes Trinitrobenzol zeigte einen Schmelzpunkt von $165-166^{\circ}$ (Lit.-Fp.: $166,5-167,5^{\circ}$)¹⁵⁾.

$C_{16}H_{11}N_3O_6$ (341) Ber.: C 56,30% H 5,33% N 14,32%
Gef.: C 56,16% H 5,45% N 12,06%

Absorptionsmaxima des Azulens im sichtbaren Gebiet des Spektrums:

697 f 662 s 633 f 602 s 580 f 552 s 533 s (m/ μ).
Lit.-Werte ⁵⁵⁾,

697 f 662 s 633 f 603 s 579 s 554 s 533 s (m/ μ).

(7a) Durch Erhitzen des Fulvens V im H.V.

1,17 g des Fulvens V wurden im H.V. auf 250° erhitzt. Dabei ging das Azulen zusammen mit Methylanilin in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle über. Ein verkohlter Rückstand verblieb im Destillierkolben. Nach der Aufarbeitung (analog Versuch (7)) wurden 402 mg Azulen (Fp.: 99°) = 63% d.Th. erhalten.

(7b) Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

1,17 g des Fulvens V wurden im auf 250° erhitzten Wasserdampfstrom erhitzt. Dabei destillierten mit dem Wasserdampf Azulen und Methylanilin über, zurück blieb ein schwarzbrauner Rückstand. Nach der Aufarbeitung (analog Versuch (7)) wurden 377 mg Azulen (Fp.: 99°) = 59% d.Th. erhalten.

Bei dem Versuch, 4,68 g Fulven auf dem gleichen Wege in Azulen zu überführen, konnten nur 732 mg Azulen = 28% d.Th. isoliert werden. Im Destillationskolben verblieb eine grosse Menge eines braunschwarzen Rückstandes, der auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ($300 - 350^{\circ}$) kein Azulen lieferte.

(8) Durch Erhitzen des Fulvens V in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln.

Jeweils 5 g des Fulvens V wurden in 50 g der unten genannten hochsiedenden Verbindungen auf 250° erhitzt und durch diese Mischung auf 250° überhitzter Wasserdampf geleitet. Mit dem Wasserdampf ging das sich bildende Azulen gemeinsam mit Methylanilin und der als Lösungsmittel angewandten organischen Verbindung über. Das Destillat wurde mit 100 ccm Hexan ausgeschüttelt und die organische Phase mit verdünnter Salzsäure vom Methylanilin befreit, dann mit verdünnter Sodälösung neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Azulengehalt der Hexan-Lösungen wurde auf spektroskopischen Wege, wie im Versuch (7) beschrieben, bestimmt. Bei den Versuchen a-e war die Lösung von Azulen in Hexan durch die in diesen Fällen verwendeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe verunreinigt.

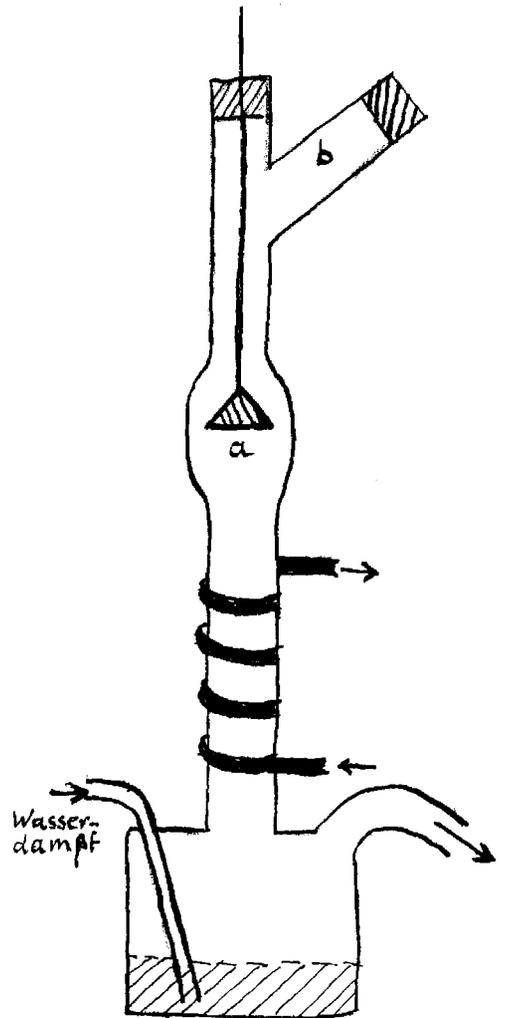
Versuch	Lösungsmittel	Azulenausbeute
a)	Phenantren	1,5 g = 55%
b)	Naphtalin	1,5 g = 47,7%
c)	Anthracen	0,9 g = 33%
d)	Pyren	0,36g = 13%
e)	Clophen A40 +	--
f)	Glycerin	--
g)	Triäthanolamin	--
h)	Benzilin	1,0 g = 73%
i)	4,4'-Diamino- diphenylmethan	1,9 g = 69%

(9) Darstellung von Azulen.

Für die Darstellung größerer Mengen Azulen ist es zweckmäßig, das Fulven mit der 10-fachen Menge seines Gewichts Benzilin vermischt, zu Tabletten (Ø ca. 5 mm, ca. 10 mm Höhe) zu verpressen, da die Mischung in dieser Form sehr gut genau dosiert in eine laufende Wasser-

+ Gemisch hochsiedender chlorierter Kohlenwasserstoffe (Bayerwerke Leverkusen)

dampfdestillation eingeschleust werden kann. Zur Einführung der Tabletten in das Reaktionsgefäß bewährte sich die in der nebenstehenden Abb. skizzierte Vorrichtung. Durch Heben des Metallkegels a wird der obere Teil des Glasrohres (\varnothing 50 mm) gegenüber dem Reaktionsgefäß abgeschlossen. Man kann nun durch den seitlichen Stutzen b eine gewisse Menge der tablettierte Pulven-Benzidin-Mischung einfüllen, während die Wasserdampfdestillation weiterläuft. Nach Ver-
sc liessen des Stutzens b wird der Kegel a wenige cm gesenkt, so dass die Tabletten ungehindert in den Reaktionsraum gelangen können. Der untere Teil der Einfüllvorrichtung wird gekühlt, um aufsteigende Wasserdämpfe zurückzuhalten.



235 g Pulven V werden mit 2,5 kg Benzidin vermischt und zu Tabletten verpresst. Das Reaktionsgefäß, am besten eine 3 Ltr.-Eisenblase, beschickt man mit 500 g Benzidin und heizt auf 250-275° Innentemperatur auf. Dann leitet man auf 250-300° überhitzten Wasserdampf durch das geschmolzene Benzidin und gibt nun laufend kleinere Anteile der Pulven-Benzidin-Mischung (jeweils etwa 100 g) in Zeitabständen von 5 - 10 Minuten in das Reaktionsgefäß. Mit dem Wasserdampf destilliert nun das entstehende Azulen gemeinsam mit Methylanilin und einem Teil des Benzidins in die gekühlte Vorlage über. Wenn das gesamte Pulven durchgesetzt ist, treibt man zum Schluss das in dem Reaktionsgefäß noch zurückgebliebene Benzidin mit überhitztem Wasserdampf über. Das Destillat befreit man durch Absaugen weitgehend vom Wasser und unterwirft die feste blaugefärbte Kristallmasse nochmals einer Wasserdampfdestillation mit Sattedampf bei 100°. Dabei geht das Azulen über.

Ihm sind nur noch Spuren von Benzidin sowie Methylanilin beigemischt. Das zurückbleibende Benzidin kann abgesaugt und getrocknet werden und dann direkt, oder besser nach seiner Reinigung durch nochmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf zur weiteren Azulendarstellung verwendet werden.

Das noch verunreinigte Azulen wird in Hexan oder Äther aufgenommen und die organische Phase mit verdünnter Salzsäure vom Benzidin und Methylanilin restlos befreit. Die Azulen-Lösung wird dann über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel an einer kleinen Kolonne abdestilliert. Man erhält das Azulen dann kristallin. Man sublimiert den blauen Kohlenwasserstoff nun in einem geeigneten Sublimationsapparat bei etwa 50° im Wasserstrahlvakuum und erhält das Azulen in hauchdünnen blauen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 99° .

Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats: $166-167^{\circ}$.

Ausbeute: 90,8 g Azulen = 71% d.Th. (ber. auf eingesetztes Fulven V).

III. Die Darstellung von monosubstituierten Cyclopentadienen.

(10) Isopropyl-cyclopentadien.

53 g (0,5 Mol) Dimethylfulven (dargestellt nach J. Thiele ⁴⁴); Ausbeute: 78,5% d.Th.) in 200 ccm abs. Äther gelöst, werden langsam zu einer Lösung von 21 g (0,5 Mol + 10%) Lithiumaluminium-hydrid in 100 ccm Äther getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich bis zum Sieden des Äthers, die gelbe Farbe des Fulvens verschwindet, und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion (ca. 2 Stunden) zersetzt man die Additionsverbindung unter Eiskühlung mit 100 ccm Methanol und gibt anschliessend so viel 5n-Salzsäure hinzu, bis alles gelöst ist. Man trennt dann die ätherische Schicht ab, schüttelt sie mit verdünnter Sodaauslösung aus und trocknet über Natriumsulfat. Der Äther

wird abgesaugt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Das Isopropyl-cyclopentadien geht als farblose Flüssigkeit über.

Kp_{25} : 3-54° $n_{20}^D = 1,4639$
 C_8H_{12} (108) Ber.: C 88,89% H 11,11%
Gef.: C 88,53% H 11,23%
Ausbeute: 38,4 g = 71% d.Th.

(11) sek.-Butylcyclopentadien.

Zu einer Lösung von 36 g (0,5 Mol) Methyläthylketon und 36 g (0,5 Mol + 10%) Cyclopentadien in 100 ccm abs. Äthanol gibt man unter Eiskühlung eine Auflösung von 11,5 g Natrium in 150 ccm abs. Äthanol. Die Reaktionslösung färbt sich unter Erwärmung dunkelrot, und das entstehende Fulven scheidet sich teilweise als Öl ab. Nach ca. 5 Stunden verdünnt man mit 400 ccm Wasser, neutralisiert mit verdünnter Essigsäure und nimmt das Fulven in Äther auf. Die ätherische Phase wird mit Wasser ausgeschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Man saugt den Äther ab und destilliert das Fulven im Wasserstrahlvakuum. Es geht als gelbes Öl über. $Kp_{14} = 66-68^\circ$.

Ausbeute: 45 g Methyläthylfulven = 75% d.Th.

30 g (0,25 Mol) des so erhaltenen Fulvens werden mit Lithiumaluminiumhydrid analog Versuch (10) partiell hydriert. Nach der Aufarbeitung erhält man das sek.-Butylcyclopentadien als farbloses Öl. Kp_{14} : 38-40°.

C_9H_{14} (122) Ber.: C 88,52% H 11,48%
Gef.: C 88,36% H 11,19%

Ausbeute: 20,3 g = 68% d.Th.

(12) α -Phenyläthyl-cyclopentadien.

84 g (0,5 Mol) Methylphenyl-fulven (dargestellt nach J. Thiele⁴⁴); Ausbeute 81%) werden mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther analog Versuch (10) hydriert. Nach der Aufarbeitung erhält man das α -Phenyl-äthyl-cyclopentadien als farbloses Öl. Kp_{14} : 109-112°.

$C_{13}H_{14}$ (170) Ber.: C 91,76% H 8,24%
Gef.: C 91,52% H 8,55%
Ausbeute: 60,4 g = 71% d.Th.

(13) Benzhydryl-cyclopentadien.

115 g (0,5 Mol) Diphenylfulven (dargestellt nach J. Thiele ⁴⁴); Ausbeute: 84,7% d.Th.) werden mit Lithiumaluminiumhydrid analog Versuch (10) partiell hydriert. Nach der Aufarbeitung wird das Benzhydryl-cyclopentadien in farblosen Kristallen erhalten. Fp.: 38-39° .
(Lit.-Fp.: 36,5° ⁵³)

$C_{18}H_{16}$ (232) Ber.: C 93,10% H 6,90%
Gef.: C 92,89% H 6,76%
Ausbeute: 76,5 g = 66% d.Th.

(14) 1-Methylnonyl-cyclopentadien.

25,5 g (0,15 Mol) Methylnonylketon werden mit 11 g (0,15 Mol + 10%) Cyclopentadien analog Versuch (11) alkalisch kondensiert. Nach der Aufarbeitung erhält man das Methyl-nonyl-fulven als gelbes Öl. Kp_{0,001}: 95-103° .
Ausbeute: 24 g = 75% d.Th.

31,8 g (0,1 Mol) dieses Fulvens werden mit Lithiumaluminiumhydrid analog Versuch (10) partiell hydriert. Man erhält das 1-Methylnonyl-cyclopentadien als schwach gelb gefärbtes Öl. Kp_{0,001}: 75° .

$C_{16}H_{28}$ (220) Ber.: C 87,27% H 12,73%
Gef.: C 87,11% H 11,81%
Ausbeute: 14 g = 63,7% d.Th.

(15) 2-Diäthylaminoisopropyl-cyclopentadien.

51 g (0,29 Mol) Diäthylaminodimethylfulven (dargestellt nach D.R.P. 657416 ⁵⁴) werden mit 10,5 g Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther analog Versuch (10) partiell hydriert. Bei der Aufarbeitung wird nach der Zersetzung der Additionsverbindung des Fulvens mit $LiAlH_4$ mit Methanol das entstandene basische Cyclopentadienderivat mit Äther extrahiert. Man erhält schließlich das 2-Diäthylaminoisopropyl-cyclopentadien als

farbloses Öl. $Kp_{1,4}$: 65 - 68°.

$C_{12}H_{21}N$ (179) Ber.: C 80,45% H 11,73% N 7,82%

Gef.: C 80,11% H 11,53% N 7,76%

Ausbeute: 29 g = 55,2% d.Th.

(16) p-Dimethylaminobenzyl-cyclopentadien.

29,8 g (0,2 Mol) p-Dimethylaminobenzaldehyd werden mit 14,5 g (0,2 Mol + 10%) Cyclopentadien alkalisch analog Versuch (11) kondensiert. Das dabei entstehende Fulven kristallisiert in roten Prismen. Fp.: 106-107° (aus Äthanol).

Ausbeute: 30,8 g = 86% d.Th.

19,7 g (1/10 Mol) dieses Fulvens werden mit 4,1 g Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther analog Versuch (15) in das p-Dimethylaminobenzyl-cyclopentadien überführt. Man erhält es als schwach gelb gefärbtes viskoses

Öl. $Kp_{0,1}$: 90-95°.

$C_{14}H_{17}N$ (199) Ber.: C 84,42% H 8,54% N 7,04%

Gef.: C 84,18% H 8,31% N 6,84%

Ausbeute: 10,4 g = 51% d.Th.

(17) 2-Piperidinoisopropyl-cyclopentadien.

94,5 g (0,5 Mol) Piperidinodimethyl-fulven (dargestellt nach D.R.P. 657416⁵⁴) werden mit 21 g Lithiumaluminiumhydrid analog Versuch (15) partiell hydriert.

Nach der Aufarbeitung erhält man das 2-Piperidinoisopropyl-cyclopentadien als gelbliches Öl. $Kp_{1,4}$: 80-82°.

$C_{13}H_{21}N$ (191) Ber.: C 81,68% H 10,99% N 7,33%

Gef.: C 81,51% H 10,66% N 7,21%

Ausbeute: 64 g = 67,0% d.Th.

IV. Die Darstellung von in 1-Stellung substituierten Azulenen.

(18) 1-Methyl-azulen.

Zu einer Lösung von 8,8 g (0,1 Mol + 10%) Methylcyclopentadien und 18,7 g 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5 in 50 ccm abs. Äthanol gibt man unter Eis-

kühlung eine Auflösung von 2,3 g Natrium in 35 ccm abs. Äthanol. Die Reaktionslösung färbt sich sogleich dunkelbraun und das gebildete Pulven scheidet sich teilweise als Öl ab. Nach einigen Stunden wird diese Mischung mit Wasser verdünnt, mit stark verdünnter Essigsäure vorsichtig neutralisiert und das Pulven mit viel Äther ausgeschüttelt. Man wäscht die ätherische Phase mit Wasser und trocknet sie über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Äthers hinterbleibt ein zähes dunkelrotes Öl, das aus Äther, Äthanol, Hexan oder Benzol nicht kristallisiert erhalten werden konnte.

Es wurde versucht, eine kleine Probe des Öls im H.V. zu destillieren. Bei einer Badtemperatur von ca. 200° trat Zersetzung ein und es ging eine geringe Menge eines blauen Öls über, während der Rückstand verharzte.

Das blaue Öl wurde in Hexan aufgenommen, diese Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, mit verdünnter Sodablösung neutral gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet. Nach der Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule wurde das Hexan abdestilliert. Es blieb ein blaues Öl zurück, das sich als 1-Methyl-azulen erwies. Sein Trinitrobenzolat schmilzt bei 160-160,5° (Lit.-Fp.: 160-161°) 56).

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355) Ber.: C 57,47% H 3,66% N 11,83%
Gef.: C 57,13% H 3,51% N 11,52%

Absorptionemaxima des blauen Öls im sichtbaren Gebiet des Spektrums: 738 f 704 m 670 f 636 m 607 f 584 s 558 s (m μ) (in Hexan).

Lit.-Werte⁵⁵⁾: 738 f 705 m 669 f 638 m 607 f 582 s 558 s (m μ).

Zur Überführung des öligen Pulvens in das 1-Methyl-azulen wurde dieses mit 100 g Benzidin gut vermischt und diese Mischung, wie in Versuch (9) beschrieben, mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Da die substituierten Azulene schwerer flüchtig sind als das Azulen, gelingt es nicht, durch einfache Wasserdampfdestillation das Benzidin von diesem zu trennen. Bei der Darstellung des 1-Methyl-azulens und der anderen, in den folgenden Versuchen beschriebenen Azulene, wird

daher zweckmässigerweise das bei der Reaktion entstehende Gemisch von substituiertem Azulen, Methylanilin und Benzidin in Aceton gelöst, diese Lösung mit Hexan versetzt und dann mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Benzidin wird nun mit verdünnter Salzsäure gelöst und dann die blaue Hexanschicht abgetrennt. Diese wäscht man mit verdünnter Sodalösung neutral, trocknet sie über Calciumchlorid und reinigt sie an einer Aluminiumoxyd-Säule. Das Hexan wird abdestilliert, es bleibt das 1-Methylazulen als blaues Öl zurück.

Trinitrobenzolat: Fp.: 160° .

Ausbeute: 8,1 g = 57% d.Th. (ber. auf eingesetztes 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-dial-5).

(19) 1-Isopropyl-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 11,9 g Isopropyl-cyclopentadien. Man erhält das 1-Isopropyl-azulen als blaues Öl.

Trinitrobenzolat: Fp. $114 - 115^{\circ}$ (Lit.-Fp.: $114-115^{\circ}$)⁵⁶).

$C_{19}H_{17}N_3O_6$ (383) Ber.: C 59,55% H 4,44% N 10,97%

Gef.: C 59,17% H 4,49% N 10,64%

Absorptionsmaxima: 738 f 705 m 666 f 635 m 607 f
580 s 559 s (m/μ) (in Hexan).

Lit.-Werte ⁵⁵): 738 f 705 m 666 f 636 m 607 f

580 s 558 s (m/μ).

Ausbeute: 8,8 g = 50% d.Th.

(20) 1,3-Benz-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 11,6 g frisch destilliertem Inden. Das 1,3-Benz-azulen wird nach der Aufarbeitung in grünen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 176° (Lit.-Fp.: 176°)⁵⁷ erhalten.

Trinitrobenzolat: Fp.: 153° (aus Äthanol) (Lit.-Fp.: 153°)⁵⁷).

Absorptionsmaxima: 744 f 680 f 656 f 613 f 565 f (m/μ)
(in Hexan).

Lit.-Werte ⁵⁷): 744 f 680 f 666 s 613 f 565 f (m/μ).

Ausbeute: 7,3 g = 41% d.Th.

(21) 1-sek.-Butyl-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit

10,1 g sek.-Butyl-cyclopentadien. Das 1-sec.-Butyl-azulen wird nach der Aufarbeitung als blaues Öl erhalten. Es gibt mit Trinitrobenzol eine Molekülverbindung mit dem Schmelzpunkt 102° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397) Ber.: C 60,50% H 4,79% N 10,60%
Gef.: C 60,09% H 4,86% N 10,14%

Absorptionsmaxima: 737 f 698 s 666 f 610 f 575 s
(m μ) (in Hexan).

Ausbeute: 8,9 g = 48% d. Th.

(22) 1- α -Phenyläthyl-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 17 g α -Phenyläthyl-cyclopentadien. Man erhält das α -Phenyläthyl-azulen in Form eines blauen Öls.

Trinitrobenzolat: Fp.: $115-116^{\circ}$ (aus Äthanol).

$C_{24}H_{19}N_3O_6$ (445) Ber.: C 64,72% H 4,27% N 9,44%
Gef.: C 64,23% H 4,59% N 9,39%

Absorptionsmaxima: 735 f 665 f 606 f 580 s (m μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 11,3 g = 53% d. Th.

(23) 1-Benzhydryl-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 25,1 g Benzhydryl-cyclopentadien. Man erhält das 1-Benzhydryl-azulen in Form blauer Kristalle mit dem Schmelzpunkt $87 - 88^{\circ}$.

Trinitrobenzolat: Fp.: $141 - 142^{\circ}$ (aus Äthanol).

$C_{29}H_{21}N_3O_6$ (507) Ber.: C 68,64% H 4,14% N 8,28%
Gef.: C 68,08% H 4,45% N 8,19%

Absorptionsmaxima: 731 f 669 f 610 f 572 s (m μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 12,6 g = 43% d. Th.

(24) 1-[1-Methyldecyl]-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 22 g Methyldecyl-cyclopentadien. Das 1-[1-Methyldecyl]-azulen erhält man als blaues Öl. Sein Trinitrobenzolat schmilzt bei $73 - 74^{\circ}$ (aus Äthanol).

$C_{27}H_{25}N_3O_6$ (495) Ber.: C 65,45% H 6,67% N 8,49%
Gef.: C 65,01% H 6,71% N 8,17%

Absorptionsmaxima: 738 f 698 e 665 f 610 f 575 f (m/ μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 16,6 g = 59% d.Th.

(25) 1-[*o*-Diäthylaminoisopropyl]-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 17,9 g *o*-Diäthylaminoisopropyl-cyclopentadien. Bei der Aufarbeitung des basischen Azulens muss man darauf verzichten, das Benzidin mit verdünnter Salzsäure zu lösen. Zweckmäßigerweise wird das Benzidin abgesaugt und die blaue Hexanschicht von der wässrigen Phase getrennt. Nach Entfernung des Hexans destilliert man dann das 1-[*o*-Diäthylaminoisopropyl]-azulen zur restlosen Abtrennung vom *N*-Methylanilin im H.V.

Kp_{0,001}: 115 - 120°.

Das als blaues Öl übergehende 1-[*o*-Diäthylaminoisopropyl]-azulen ist leicht in verdünnter Essigsäure löslich.

Trinitrobenzolatl: Fp.: 78 - 79° (aus Äthanol).

C₂₃H₂₆N₄O₆ (454) Ber.: C 60,79% H 5,73% N 12,33%
Gef.: C 60,41% H 5,46% N 12,07%

Absorptionsmaxima: 738 f 697 e 666 f 606 f 578 f (m/ μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 14,4 g = 60% d.Th.

(26) 1-[*p*-Dimethylaminobenzyl]-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit 19,9 g *p*-Dimethylaminobenzyl-cyclopentadien. Aufarbeitung analog Versuch (25). Man erhält ein blaues Öl, das 1-[*p*-Dimethylaminobenzyl]-azulen, das sich in verdünnten Säuren leicht löst.

Kp_{0,001}: 123 - 127°.

Trinitrobenzolatl: Fp.: 96-97° (aus Äthanol).

C₂₅H₂₈N₄O₆ (474) Ber.: C 63,29% H 4,64% N 12,02%
Gef.: C 62,85% H 4,41% N 12,36%

Absorptionsmaxima: 670 f 649 e 610 f 563 f (m/ μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 13,3 g = 51% d.Th.

(27) 1-[*o*-Piperidinoisopropyl]-azulen.

Die Darstellung erfolgt analog Versuch (18) mit

19,1 g 2-Piperidinoisopropyl-cyclopentadien. Man erhält das basische Azulen in Form eines blauen, sich leicht in verdünnten Säuren auflösenden Öls.

Kp_{0,001}: 130 - 135°.

Trinitrobenzolst: Fp.: 102 - 103°.

C₁₄H₁₆N₄O₆ (466) Ber.: C 61,30% H 5,58% N 11,02%
Gef.: C 61,53% H 5,46% N 11,85%

Absorptionsmaxima: 727 f 696 s 665 f 605 f 588 m (m/μ)
(in Hexan).

Ausbeute: 11,6 g = 50% d.Th.

V. Die Darstellung von Azulen aus quartären Pyridiniumsalzen und Cyclopentadien-natrium.

(28) Durch Umsetzung von 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid und Cyclopentadien-natrium.

14 g (1/10 Mol) 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid und 4,4 g Cyclopentadien-natrium werden in 50 ccm abs. Glycol-dimethyläther in der Schwingmühle fein vermahlen und dann die feine Suspension (das Cyclopentadien-natrium geht teilweise in Lösung) eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag und die Lösung färbt sich orangerot. Der Niederschlag (Natriumchlorid) wird unter Stickstoff abgesaugt. Dann destilliert man den Äther ab und es hinterbleibt ein rotes Öl, das bei Zimmertemperatur langsam zu einem dunkelrotbraunen, kristallinen Produkt erstarrt. Aus Äther, Alkohol, Hexan, Dioxan oder Benzol lässt es sich nicht umkristallisieren; dabei bilden sich stets harzartige Produkte.

Das dunkelrotbraune Produkt wird mit 100 g Benzidin vermischt und diese Mischung im Vakuum auf 250° Badtemperatur erhitzt. Dabei destilliert zunächst mit dem Benzidin eine geringe Menge Azulen über, bis nach kurzer Zeit der im Destillationskolben verbleibende Rückstand sich spontan zersetzt unter Bildung gelber Dämpfe und Verharzung.

Das mit dem Benzidin in die Vorlage übergegangene Azulen kann in üblicher Weise isoliert werden. Man erhält dabei nur wenige Milligramme.

(29) Durch Umsetzung von Pyridin-SO₂ mit Cyclopentadien-natrium.

8 g Pyridin-SO₂ werden mit 4,4 g Cyclopentadien-natrium analog Versuch (28) ungesetzt. Auch hier erhält man ein dunkelrotbraunes kristallines Produkt. Dieses mit 100 g Benzidin vermischt, wird im Vakuum auf 150° erhitzt. Das dabei entstehende Azulon geht mit dem Benzidin in die Vorlage über. Es bleibt ein schwarzer Rückstand zurück. Das Azulon kann in üblicher Weise aufgearbeitet werden.

Ausbeute: 1,6 g Azulon (Fp.: 99°) = 35% d.Th. (ber. auf eingesetztes Pyridin-SO₂).

(30) Durch Umsetzung von Pyridinium-brommethylat mit Cyclopentadien-natrium.

Zu einer Auflösung von 8,8 g (0,1 Mol) Cyclopentadien-natrium in 100 ccm flüssigem Ammoniak (dargestellt aus 1,5 g Natrium und 9,9 g Cyclopentadien⁶⁴) gibt man bei ca. -40° 17,4 g (0,1 Mol) fein pulverisiertes Pyridiniumjodmethylat. Die Suspension wird bei der tiefen Temperatur ca. 1 Stunde gerührt. Dabei scheidet sich ein orange gefärbtes Öl ab, sowie ein Teil des gebildeten Natriumbromids. Man lässt das Ammoniak langsam verdunsten und dekantiert dann das Öl vom festen Natriumbromid ab. Das orange gefärbte Öl wird im Wasserstrahlvakuum vom restlichen Ammoniak befreit. Dabei verändert sich die Farbe des Öls, es wird tiefrot und erstarrt nach einigen Stunden. Es besitzt einen stechenden Geruch. Es gelang bisher nicht, die so erhaltene kristalline Masse durch Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol, Petroläther, Tetrahydrofuran, Essigester, Formamid oder Acetonitril zu reinigen. Dabei werden stets dunkelrote Schmierer erhalten.

Die gesamte kristalline Masse wird mit 100 g Benzidin gut vermischt und dann, wie in Versuch (9) beschrieben, bei 150° mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nach der Aufarbeitung des Destillates erhält man dann 4,7 g Azulon = 38% d.Th. (ber. auf eingesetztes Cyclopentadien-natrium) mit dem Schmelzpunkt : 99°.

Trinitrobenzolat: Fp.: 166°.

Erhitzt man die Mischung des dunkelroten kristallinen Produktes mit Benzidin (1/10 Mol Ansatz) im Vakuum auf 150-300° und schaltet hinter die für das Benzidin und entstehende Azulen vorgesehene Vorlage eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, so kann man das bei der Reaktion entstehende Methylamin auffangen. Nach der Umsetzung leitet man dieses in Äther und überführt es durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in sein Hydrochlorid. Nach Absaugen des Äthers erhält man dieses dann praktisch rein. Es werden 2,1 g Methylaminhydrochlorid = 3% d.Th. (ber. auf Pyridinium-brommethylat) mit dem Fp.: 166° erhalten. Die Azulen-Ausbeute beträgt dabei 4,6 g = 36% d.Th.

Das bei der Umsetzung des Cyclopentadien-natriums mit Pyridinium-brommethylat entstandene Natriumbromid beträgt nach seiner Isolierung 7,6 g = 73,5% d.Th. (ber. auf eingesetztes Pyridinium-brommethylat).

Etwa gleiche Ausbeuten an Azulen erhält man, wenn an Stelle von Pyridinium-brommethylat die quartären Salze des Pyridins mit Äthylbromid, Äthyljodid, Methyljodid oder Chlordimethyläther in der beschriebenen Weise mit Cyclopentadien-natrium umgesetzt werden.

(31) Darstellung von Azulen durch Erhitzen einer Mischung von Cyclopentadien-natrium und Pyridiniumbrommethylat.

1,7 g (1/100 Mol) Pyridiniumbrommethylat werden mit 0,9 g Cyclopentadien-natrium und 15 g Benzidin gut vermischt und in einem Destillationskolben mit seitlichem Ansatz auf 300° erhitzt. In die geschmolzene Mischung leitet man einen gelinden Stickstoffstrom ein. Das entstehende Azulen sublimiert zusammen mit etwas Benzidin in die Vorlage.

Nach der Aufarbeitung des Sublimats erhält man 204 mg Azulen (= 16% d.Th.) Fp.: 199°.

(32) Darstellung von 4-Methyl-azulen.

2,35 g (1/100 Mol) α -Picolonium-jodmethylat werden mit

0,9 g Cyclopentadien-natrium und 15 g Benzidin gut vermisch. Man behandelt diese Mischung wie in Versuch (31) und erhält nach der Aufarbeitung 183 mg eines blauen Öls, das 4-Methyl-azulen.

Trinitrobenzolat: Fp.: 177- 178° (Lit.-Fp.: 177,5 - 178°¹¹⁾).

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355) Ber.: C 57,47% H 3,66% N 11,83%
Gef.: C 57,10% H 3,42% N 11,06%

Absorptionsmaxima des Spektrums im sichtbaren Gebiet (in Hexan): 679 f 642 s 618 f 590 s 567 f (m μ)
Lit.-Werte:⁵⁵⁾

680 f 645 s 618 ff 591 m 568 f (m μ).

(33) Darstellung von 5-Methyl-azulen.

Analog Versuch (32) mit 2,35 g β -Picolinium-jodmethylat. Es werden 156 mg eines blauen Öls, das 5-Methyl-azulen erhalten.

Trinitrobenzolat: Fp.: 147° (Lit.-Fp. 146°)⁶⁶⁾.

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355) Ber.: C 57,47% H 3,66% N 11,83%
Gef.: C 57,58% H 3,26% N 11,95%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 716 f 679 m 648 f
618 s 591 m 565 s (m μ).

Lit.-Werte:⁵⁵⁾ 717 f 679 m 650 f

616 s 591 m 566 s (m μ).

(34) Darstellung von 6-Methyl-azulen.

Analog Versuch (32) mit 2,35 g γ -Picolinium-jodmethylat. Man erhält 139 mg blauvioletter Kristalle mit dem Fp.: 82-83° (Lit.-Fp.: 83°)⁶⁶⁾.

Trinitrobenzolat: Fp.: 140-140,5° (Lit.-Fp.: 141°)⁶⁶⁾.

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355) Ber.: C 57,47% H 3,66% N 11,83%
Gef.: C 57,28% H 3,71% N 11,66%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 681 f 647 m 617 f
591 m 568 f 542 m (m μ).

Lit.-Werte:⁶⁶⁾ 681 f 647 m 617 f

590 m 567 f 544 m (m μ).

(35) Darstellung von 4,6-Dimethyl-azulen.

Analog Versuch (32) mit 2,49 g 2,4-Dimethylpyridi-

nium-jodmethylat. Es werden 111 mg eines blauvioletten Öls erhalten, das 4,6-Dimethyl-azulen.

Trinitrobenzolat: Fp.: 143° (Lit.-Fp.: 143°)⁶⁷⁾.

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369) Ber.: C 58,51% H 4,10% N 11,39%

Gef.: C 58,32% H 3,87% N 11,91%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 660 f 625 s 602 f

576 s 555 f (m/μ).

Lit.-Werte: ⁶⁷⁾ 662 f 638 s 601 f

575 s 555 f (m/μ).

(36) Darstellung von 4,8-Dimethyl-azulen.

Analog Versuch (32) 2,49 g 2,6-Dimethylpyridinium-jodmethylat. Man erhält 117 mg des 4,8-Dimethyl-azulens in Form violetter Nadeln. Fp.: 69° (Lit.-Fp.: 69-70°)⁶⁸⁾.

Trinitrobenzolat: Fp.: 178-179° (Lit.-Fp.: 179-180°)⁶⁸⁾.

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369) Ber.: C 58,51% H 4,10% N 11,39%

Gef.: C 58,43% H 4,36% N 10,99%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 662 f 626 s 604 f

673 s 560 f (m/μ).

Lit.-Werte: ⁶⁸⁾ 666 f 631 s 606 f

581 m 558 f (m/μ).

VI. Die Darstellung von substituierten Azulenen mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen.

(37) Die Reaktion von Lithium-butyl mit Azulen.

1,31 g Azulen wurden in 25 ccm abs. Benzol gelöst, die Apparatur mit Reinet-Stickstoff gefüllt und unter Rühren 2 ccm einer 5,57 molaren Lithium-butyl-Lösung in Benzol zugetropft. Bei schwach exothermer Reaktion schlug die Farbe der Reaktionslösung in rotbraun um. Nach Zugabe von 10 ccm n/10 Salzsäure (zur Zersetzung der metallorganischen Verbindung) und Verdünnen mit Wasser wurde die benzolische Schicht abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und dann das Benzol im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Dabei schäumte die benzolische Lösung sehr stark, so dass es zweckmässig war, während der Destillation die Lösung langsam in den Destillierkolben einzutropfen. Es hinterblieb ein braunes Öl, das Dihydro-4-butyl-azulen. Dieses liess sich im H.V. nicht unzersetzt destillieren. Bereits bei 80° Badtemperatur spaltete Wasserstoff ab und es destillierte ein blaues Öl über. Dieses gab mit Trinitrobenzol in Äthanol beim Erwärmen ein Trinitrobenzolat, das in Form dunkelbrauner Nadeln isoliert werden konnte und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus abs. Äthanol einen Schmelzpunkt von 93° zeigte.

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397) Ber.: C 60,50% H 4,79% N 10,60%
Gef.: C 60,81% H 4,94% N 10,17%

Das Spektrum im sichtbaren Gebiet zeigte folgende Maxima (Lösungsmittel Hexan): 680 f 645 s 618 f 590 s 570 f 549 ss (m μ).

Die Ausbeute an 4-Butyl-azulen betrug 0,43 g = 35% d.Th. (berechnet auf Azulen).

(38) Die Reaktion von Lithium-methyl mit Azulen.

Zu einer Lösung von 15 g Azulen in 150 ccm abs. Äther wird unter Stickstoff und bei intensiver Rührung eine Lösung von 7,72 g Lithium-methyl in 258 ccm Äther langsam eingetropft. Unter leichter Erwärmung (Temperatur-

anstieg von 28 auf 31°) erfolgt allmählich Farbumschlag nach gelbbraun. Nach etwa 1 Stunden ist die Reaktion beendet und eine grosse Menge eines feinkristallinen braunen Niederschlags fällt dabei aus. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wird dieser Niederschlag abgesaugt, mit abs. Äther nachgewaschen und im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Die Bestimmung des Alkaligehaltes der ausgefallenen Verbindung ergab, dass ein Diätherat des Lithium-dihydro-methyl-azulens vorliegt.

Einwage: 116,5 mg Verbrauch an n/10 HCl: 3,9 ccm
 $C_{11}H_{11}Li + 2(C_2H_5)_2O$ Ber.: Li 2,35% Gef.: Li 2,34%
Ausbeute: 87 g Lithium-dihydro-methyl-azulen= 89% d.Th.

5 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat wurden in abs. Äther suspendiert und mit 50 ccm 1 n-Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde gut durchgeschüttelt und dann die ätherische Schicht abgetrennt. Nach dem Trocknen über gegl. Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Öl zurück. Dieses wurde in Hexan aufgenommen und dann durch diese Lösung über P_2O_5 getrocknete Luft gesaugt. Die Lösung färbte sich allmählich blau und es fiel ein weisser Niederschlag aus. Nach 5 Stunden wurde die Lösung filtriert und an einer Aluminiumoxyd-Säule gereinigt. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein blauer öliger Rückstand (300 mg), der ein Trinitrobenzolat mit dem Schmelzpunkt 177 - 178°

(Lit.-Fp. für 4-Methyl-azulen: 177,5-178°)¹¹⁾ liefert.

$C_{17}H_{15}N_3O_6$ (355) Ber.: C 57,47% H 3,66% N 11,83%
Gef.: C 57,06% H 3,75% N 11,57%

Das Spektrum des blauen Öls im sichtbaren Gebiet weist folgende Maxima auf (Lösungsmittel Hexan): 679 f 643 s

617 f 590 s 568 f 540 s

Lit.-Werte: 55)

680 f 645 s

618 f 591 s 568 f 545 s

(39) Dehydrierung des Dihydro-methyl-azulens mit Chloranil.

5,18 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat suspendiert man in 50 ccm abs. Äther und kühlt die

Suspension auf -70° (Aceton- CO_2). Durch Zugabe von 5 ccm Methanol wird das Metalladdukt zersetzt und nach Hinzufügen der berechneten Menge Chloranil (4,4 g) wird der Ansatz 12 Stunden unter Rühren bei der tiefen Temperatur belassen. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei langsam blau. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm Hexan wird die Reaktionslösung mit 4%iger Kalilauge so lange ausgeschüttelt, bis die wässrige Schicht völlig farblos ist. Die Hexanphase wäscht man mit Wasser neutral und trocknet sie über Calciumchlorid. Nach der Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule wird die Lösung eingedampft. Es hinterbleibt ein blaues Öl, das 4-Methyl-azulen.

Sein Spektrum im Sichtbaren entspricht dem des in Versuch (38) dargestellten 4-Methyl-azulens.

Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats: $177 - 178^{\circ}$.

Ausbeute: 1,63 g = 64% d.Th. (berechnet auf das eingesetzte Metall-Addukt).

(4c) Die Reaktion von Lithium-methyl-dihydro-azulen mit Bor-triphenyl.

5,0 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat wurden in einer Lösung von 4,1 g Bor-triphenyl in 50 ccm abs. Äther suspendiert und über Nacht geschüttelt. Die Mischung färbte sich nicht blau. Auch nach 6-stündigem Kochen erfolgte keine Reaktion. Das eingesetzte Lithium-methyl-dihydro-azulen wurde unverändert zurückgehalten.

In eine Schmelze von 8,9 g Bor-triphenyl (Fp.: 132°) wurden unter Stickstoff 11,1 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat eingetragen und 2 Stunden auf 160° erhitzt. Nach Zusatz von Äthanol und Wasser wurde mit Hexan ausgeschüttelt und die blaue Lösung mit Natronlauge und anschliessend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule blieben nach dem Abdestillieren des Hexans 440 mg (= 8,3% d.Th.) 4-Methyl-azulen (Trinitrobenzolat-

Fp.: 177 - 178°) zurück.

(41) Zersetzung des Lithium-methyl-dihydro-azulens im H.V.

4,6 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat wurden im H.V. erhitzt. Bei 100 - 200° destillierte der Äther ab. Erst bei 350 - 450° zersetzte sich das Metall-Addukt. Es destillierte ein blaues Öl über und eine erhebliche Menge verkohlter Rückstand blieb im Destillierkolben zurück. Das blaue Öl erwies sich nach seiner Reinigung (Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd) auf Grund seines Spektrums im sichtbaren Bereich und seines Trinitrobenzolschmelzpunktes als 4-Methyl-azulen.

Ausbeute: 300 mg = 13% d.Th. (ber. auf das eingesetzte Diätherat).

(42) Disproportionierung des Dihydro-methyl-azulens zum Methyl-azulen und Tetrahydro-methyl-azulen.

9,9 g Lithium-methyl-dihydro-azulen-diätherat wurden in 200 ccm abs. Hexan suspendiert und durch einen Tropftrichter, in dem die Suspension gut gerührt wurde, in einen Wasserdampfstrom eingetropft. Mit dem Wasserdampf destillierte ein blaues Öl über. Das Destillat wurde mit Hexan ausgeschüttelt, die Hexanlösung über Calciumchlorid getrocknet und dann eingedampft. Bei der anschließenden Destillation des blauen, flüchtigen Rückstandes im H.V. sublimierte bei einer Badtemperatur von 50 - 100° ein blaues Öl über, das sich als 4-Methyl-azulen erwies.

Ausbeute: 1,47 g = 31% d.Th. (ber. auf das Diätherat).

Beim Steigern der Badtemperatur auf 150° destillierte bei einem konstanten Siedepunkt von 119° ein schwach gelblich gefärbtes Öl über.

Auf Grund der Analyse handelt es sich dabei um das 4-Methyl-tetrahydro-azulen.

Ausbeute: 1,02 g = 21% d.Th. (ber. auf eingesetztes Metall-Addukt).

$C_{11}H_{14}$ (146) Ber.: C 90,41% H 9,59%
Gef.: C 90,75% H 8,36% O 0,78%

Ein vollständig sauerstoffreies Produkt konnte nicht erhalten werden, die Analyse stimmt aber doch annähernd auf ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{11}H_{14}$.

Auch L. Ruzicka und E.A. Rudolph⁹⁾ machten die Feststellung, dass solche Polyhydro-azulene von einem geringen Restgehalt Sauerstoff nicht befreit werden können. Die beiden Autoren hydrierten Chamazulen mit Natrium und Alkohol zum Hexahydro-chamazulen, dessen Analyse ebenfalls einen Sauerstoffgehalt von ca. 0,75% aufwies.

0,88 g Tetrahydro-4-methyl-azulen wurden in 60 ccm Essigester gelöst und in einer Schüttelbirne in Gegenwart von 0,5 g eines Pt-Oxyd-Katalysators hydriert. Nach 48 Stunden waren 450 ccm Wasserstoff aufgenommen. Das sind 400,5 N-ccm. Der theoretische Wasserstoffverbrauch für eine Hydrierung zum Dekahydro-4-methyl-azulen sollte 405 ccm sein. Nach der Entfernung des Katalysators wurde das hydrierte Produkt durch Destillation vom Essigester befreit und der Rückstand im H.V. destilliert. Es ging ein schwach gelblich gefärbtes Öl, $Kp_{0,001} = 103^{\circ}$, über.

Ausbeute: 650 mg

$C_{11}H_{20}$ (152) Ber.: C 86,84% H 13,16%
Gef.: C 87,09% H 12,36% O 0,42%

(43) Darstellung von 4-Butyl-azulen.

12,8 g (1/10 Mol) Azulen werden in 100 ccm abs. Äther gelöst und zu der turbinierten Lösung gibt man unter Stickstoff 125 ccm einer 0,785 molaren Lithium-butyl-Lösung. Dabei siedet der Äther heftig auf und die blaue Farbe der Lösung verschwindet. Die rotbraune Reaktionsmischung wird noch eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dabei fällt eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlags aus. Das Reaktionsgemisch wird auf -70° abgekühlt, mit 10 ccm Methanol

und danach mit 25 g Chloranil versetzt und kurze Zeit bei der tiefen, dann einige Stunden bei Zimmertemperatur gut gerührt. Das sich tiefblau gefärbte Gemisch wird mit Hexan verdünnt und mit 4%iger Kalilauge gewaschen, bis die wässrige Schicht farblos ist. Die Hexanphase wäscht man mit Wasser neutral, trocknet sie über Calciumchlorid und destilliert dann das Hexan vollständig ab. Als Rückstand bleibt ein blaues Öl, das sich durch sein Spektrum im sichtbaren Gebiet und sein Trinitrobenzolat-Fp. von 93° als 4-Butyl-azulen (s.a. Versuch (37)) erwies.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergab $M = 187$; ber. für Butyl-azulen $M = 184$

Ausbeute: 8,44 g = 46% d.Th. (ber. auf eingesetztes Azulen).

(44) Darstellung von 4-Phenyl-azulen.

a) Aus Azulen und Lithium-phenyl.

Zu einer Lösung von 30 g Azulen in 100 ccm abs. Äther gibt man unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit langsam 200 ccm einer 1,187 molaren Lithium-phenyl-Lösung. Unter Aufsieden des Äthers und Farbumschlag nach gelbbraun fällt dabei im Laufe von 1 Stunde das Lithium-phenyl-dihydro-azulen in Form eines grauen, feinkristallinen Niederschlags aus. Das gesamte Reaktionsgemisch wird in der, in Versuch (39) beschriebenen Weise weiter umgesetzt und anschliessend aufgearbeitet. Dabei erhält man das 4-Phenyl-azulen als blaues Öl, das nach der Destillation im H.V. (Kp. $0,001 = 96 - 97^{\circ}$) in reiner Form vorliegt.

Das Trinitrobenzolat schmilzt bei 86° (Lit.-Fp.: $86 - 87^{\circ}$)¹¹⁾.

$C_{22}H_{15}N_3O_6$ (417) Ber.: C 63,40% H 3,60% N 10,09%
Gef.: C 63,22% H 3,63% N 9,67%

Das 4-Phenyl-azulen zeigt im sichtbaren Bereich des Spektrums folgende Absorptionsmaxima (Lösungsmittel Hexan): 699 f 662 s 634 f 604 s 583 f 561 s

Das Molekulargewicht des 4-Phenyl-azulens nach der kryoskopischen Methode von Beckmann in thiophenfreiem Benzol ergab: $M = 194,5$ (ber. 204).

Ausbeute: 28,1 g = 59% d.Th. (ber. auf eingesetztes Azulen).

b) Aus Azulen und Natriumphenyl.

2 g Azulen wurden mit 30 ccm einer 0,57 molaren Suspension von Natriumphenyl in Benzol umgesetzt. Die Reaktion verläuft analog der Umsetzung von Lithiumphenyl mit Azulen, nur etwas langsamer. Nach der Aufarbeitung in der im Versuch (39) beschriebenen Weise wurden 1,97 g 4-Phenyl-azulen (= 62% d.Th.) erhalten. Die so dargestellte Verbindung war auf Grund ihres Spektrums im sichtbaren Bereich und Trinitrobenzolat-schmelzpunktes (86°) mit dem im Versuch a) dargestellten 4-Phenyl-azulen identisch.

(45) Darstellung von 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen.

Zu einer Lösung von 6,4 g Azulen in 50 ccm abs. Äther gibt man eine Auflösung von 6,35 g p-Lithiumdimethylanilin in 40 ccm Äther. Das nach 2 Stunden in Form eines hellbraunen, feinkristallinen Niederschlags vollständig ausgefallene Lithium-4-p-dimethylamino-phenyl-dihydro-azulen wird, wie in Versuch (39) beschrieben, in das entsprechende Azulen überführt. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Hexan das 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen in schönen grünen Nadeln. Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 121 - 122°. Sie ist in Hexan und Äther mit blauer, in Dioxan, Alkohol und Benzol mit grüner Farbe löslich. Das in schwarzbraunen Nadeln kristallisierende Trinitrobenzolat schmilzt bei 157°.

$C_{24}H_{20}N_4O_6$ (460) Ber.: C 62,60% H 4,35% N 12,18%
Gef.: C 62,79% H 4,54% N 12,34%

Das Spektrum des 4-[p-Dimethyl-phenyl]-azulens im Sichtbaren zeigt folgende Maxima (in Hexan):

685 f 648 s 684 f 595 s 574 m 554 s (m/u).

Ausbeute: 8,06 g = 65% d.Th. (ber. auf eingesetztes Azulen).

(45a) 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen-hydrochlorid.

300 mg 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen löst man in 50 ccm abs. Äther und leitet trockenen Chlorwasser-

stoff ein. Es fällt eine blaue Verbindung in Form von Nadeln aus. Diese wird unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt, mit abs. Äther mehrmals gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Fp.: 186°.

$C_{18}H_{18}NCl$ (283,5) Ber.: Cl 12,53% Gef.: Cl 12,74%
12,44%

(45b) 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen-jodmethylat.

318 mg 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen werden in 30 ccm Methyljodid gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach ca. 5 Stunden ist die dunkelgrüne Lösung völlig entfärbt und das quartäre Salz in feinen blauen Nadeln ausgefallen. Das überschüssige Methyljodid wird abdestilliert. Das quartäre Salz ist in Wasser mit blauer Farbe gut löslich. Fp.: 167 - 168°.

$C_{19}H_{20}NJ$ (388,9) Ber.: N 3,60% Gef.: N 3,43%

(46) Die Reaktion von Lithium-diäthylamid mit Azulen.

Zu 96 ccm einer 1,02 molaren ätherischen Lithium-phenyl-Lösung wurden unter heftigem Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung 7,3 g Diäthylamid so eingetropt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 30° nicht überstieg. In diese Lösung von 7,9 g Lithium-diäthylamid wurde eine Auflösung von 12,8 g Azulen in 120 ccm abs. Äther bei Zimmertemperatur eingetropt. Die Azulen-Lösung entfärbte sich dabei sofort. Die Reaktion verlief unter leichter Erwärmung des Gemisches, und es entstand eine dunkelbraune Lösung, aus der ein graubrauner Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde bei -70° mit 10 ccm abs. Methanol versetzt und anschließend 30 g Chloranil zugegeben. Nach 12 Stunden wurde der Ansatz aufgearbeitet wie in Versuch (39) beschrieben und dabei das eingesetzte Azulen fast quantitativ (12,0 g = 94%) in kristalliner Form zurück erhalten. Der Schmelzpunkt seines Trinitrobenzolats (166 - 168°) sowie dessen Analyse erbrachten den Beweis, dass das Azulen tatsächlich unverändert

zurückgewonnen worden war. Trinitrobenzolat des Azulens:

$C_{16}H_{11}N_3O_6$ (341) Ber.: C 56,30% H 3,23% N 12,32%

Gef.: C 56,49% H 3,04% N 12,22%

Trinitrobenzolat des Diäthylamine-Azulens:

$C_{20}H_{20}N_4O_6$ (412) Ber.: C 58,33% H 4,86% N 13,55%

Trinitrobenzolat des 4-Phenyl-Azulens:

$C_{22}H_{15}N_3O_6$ (417) Ber.: C 63,40% H 3,60% N 10,09%

(47) Die Reaktion von α -Picolyl-lithium mit Azulen.

In eine Lösung von 2 g Azulen und 25 ccm abs. Äther wurden 10 ccm einer 0,83 molaren α -Picolyl-lithium-Lösung eingetroppt. Unter Aufsieden des Äthers trat eine heftige Reaktion ein und die anfänglich blaue Reaktionslösung färbte sich braun. Nur eine sehr geringe Menge eines Niederschlags fiel aus. Nach der Aufarbeitung in üblicher Weise (Hydrolyse mit Methanol, Dehydrierung mit Chloranil sowie Isolierung des entstandenen Azulens) wurden 1,89 g Azulen erhalten. Dass es sich dabei um unverändertes Azulen handelte zeigte der Schmelzpunkt (98 - 99°) sowie der seines Trinitrobenzolats (164 - 166°) und die Übereinstimmung des Spektrums im sichtbaren Gebiet mit dem des reinen Azulens.

(48) Darstellung von 4-Phenyl-isopropyl-azulen.

Zu einer Lösung von 8 g Azulen in 50 ccm abs. Äther werden langsam 20 ccm einer 0,29 molaren Phenyl-isopropyl-kalium-Lösung getropft. Nach heftiger Reaktion unter Aufsieden des Äthers erhält man eine braune Reaktionslösung. Nach der Hydrolyse mit Methanol und Dehydrierung mit Chloranil (20 g) färbt sich das Reaktionsgemisch auch nach 10 Stunden nicht blau, sondern grün. Auch durch Erhitzen wird keine Blaufärbung erreicht. Nach der Aufarbeitung, wie in Versuch (39) beschrieben, erhält man 2,8 g (= 14%) eines hochviskosen blauen Öls, das 4-Phenyl-isopropyl-azulen.

Es bildet kein Trinitrobenzolat.

Sein Spektrum im Sichtbaren zeigt folgende Absorptions-

maxima (in Hexan): 689 f 662 s 632 f 604 s 581 m
562 s (m/u).

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode von Beckmann ergab einen Wert von 242; ber. für Phenyl-isopropyl-azulen: 246.

(49) Grignard-Verbindungen und Azulen.

1,5 g Azulen wurden in 20 ccm abs. Äther gelöst und dazu unter Stickstoff 10 ccm einer 1,66 molaren ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung gegeben. Weder nach 12stündigem Röhren bei Zimmertemperatur noch bei 8ständigem Erhitzen im siedenden Äther trat eine Reaktion ein.

Die Lösung von 1 g Azulen in 50 ccm abs. Äther wurde mit 27 ccm einer 0,6 molaren tert.-Butylmagnesiumchlorid-Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit versetzt. Es erfolgte auch hier keine Reaktion, weder bei Zimmertemperatur noch im siedenden Äther.

(50) Magnesiumdibutyl und Azulen.

Es wurden 1,1 g Magnesiumdibutyl in 25 ccm abs. Äther gelöst und eine Lösung von 0,9 g Azulen in abs. Äther zugegeben. Weder bei Zimmertemperatur noch im siedenden Äther trat eine Reaktion ein.

Sowohl in Versuch (49) als auch (50) konnte bei Verwendung höher siedender Lösungsmittel wie z.B. Dibutyläther oder Xylol keine Umsetzung beobachtet werden.

(51) Aluminiumtriäthyl und Azulen.

In 20 ccm Aluminiumtriäthyl wurden 1 g Azulen gelöst. Die tiefblaue Lösung veränderte sich bei 12ständigem Röhren bei Zimmertemperatur und beim Erhitzen bis zum Sieden des Aluminiumtriäthyls (Kp. 194°) nicht.

Bei der Zugabe eines kleinen Körnchens metallischen Natriums zu der auf 150° erhitzten Lösung entfärbte sich diese jedoch sofort.

(5.) Darstellung von 4-Äthyl-azulen aus Natrium-aluminium-tetraäthyl und Azulen.

14,3 g Natrium-aluminium-tetraäthyl wurden in 100 ccm abs. Xylol unter Stickstoff gelöst, 8,7 g Azulen hinzugefügt und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden verfärbt sich die blaue Lösung nach rotbraun. Danach wurde das Xylol zusammen mit dem in der Reaktion gebildeten Aluminium-triäthyl unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Die Aluminium-Bestimmung im Destillat ergab, dass 80% des Aluminium-triäthyls, das bei quantitativem Umsatz entstehen sollte, überdestilliert war.

Es hinterblieb eine braune zähe Masse, die in üblicher Weise hydrolysiert und mit 5 g Chloranil bei Zimmertemperatur dehydriert wird. Nach der Aufarbeitung des tiefblauen Reaktionsgemisches mit 4%iger Kalilauge, Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule und Entfernung des Lösungsmittels hinterblieben 7,8 g eines blauen, öligen Reaktionsproduktes. Daraus kristallisierte nach einiger Zeit ein Teil aus. Es konnten 5 g eines kristallisierten Produktes und 4,8 g eines blauen Öls isoliert werden.

Die kristalline Verbindung bildete ein Trinitrobenzol-~~at~~ mit dem Schmelzpunkt von 150 - 165°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Trinitrobenzol des Azulens zeigte keine Depression. Somit stellt der feste Anteil unverändertes Azulen dar.

Das blaue Öl, des 4-Äthyl-azulen, gab ein gut kristallisiertes Trinitrobenzol mit dem Schmelzpunkt 146 - 147° (Lit.-Fp.: 147,5°¹¹).

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369) Ber.: C 53,31% H 4,10% N 11,36%
Gef.: C 53,49% H 3,81% N 11,40%

Das Spektrum im sichtbaren Bereich entspricht einem in 4-Stellung substituierten Azulen. Es zeigt folgende Absorptionsmaxima (in Hexan): 677 f 646 a 615 f
587 a 566 f 545 a (ϵ/μ).

(52) Darstellung von 4-Äthyl-azulen in Gegenwart von Dimethyl-cyclohexylamin.

Der Versuch (52) wurde in Gegenwart von 8,8 g Dimethyl-cyclohexylamin durchgeführt, um die bei der Reaktion entstehende Aluminiumtriäthylkomplex zu binden und dadurch eventuell die Bildung von Natriumaluminium-triäthylhydrid, das für die Rückgewinnung von Azulen in Versuch (52) verantwortlich gemacht werden muss, zu verhindern.

Es entsteht jedoch auch in diesem Versuch wieder ein Geruch aus 4-Äthyl-azulen (3,5 g = 39% d.Th.) und Azulen (0,5 g).

(53) Darstellung von 4,8-Dimethyl-azulen.

9,7 g 4-Methyl-azulen löst man in 50 ccm abs. Äther und gibt unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss 50 ccm einer 0,25 molaren Lithiummethyl-Lösung hinzu. Dabei siedet der Äther auf und nach ca. 1 Stunde ist die blaue Farbe der Lösung nach braun umgeschlagen und ein brauner Niederschlag von Lithium-4,8-Dimethyl-dihydroazulen ausgefallen. Nach der Hydrolyse bei -70° und Dehydrierung mit 17 g Chloranil bei Zimmertemperatur erhält man eine blaue Lösung, aus der man nach der Aufarbeitung in üblicher Weise das 4,8-Dimethyl-azulen in Form schöner violetter Nadeln, Fp.: 69° (Lit.-Fp.: $69 - 70^{\circ}$)⁶³⁾ erhält.

Sein Trinitrobenzolat besitzt einen Schmelzpunkt von 180° (Lit.-Fp.: $179 - 180^{\circ}$)⁶³⁾.

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369) Ber.: C 58,51% H 4,10% N 11,58%
Gef.: C 58,20% H 3,91% N 11,44%

Das Spektrum im sichtbaren Gebiet zeigt folgende Maxima (in Hexan): 659 f 644 s 602 f 573 s 557 f (m/u)
Lit.-Werte⁵⁵⁾ 666 f 631 s 606 f 581 s 558 f (m/u).

Ausbeute: 5,5 g = 5% d.Th. (ber. auf eingesetztes 4-Methyl-azulen).

(54) Darstellung von 4,8-Diphenyl-azulen.

Zu einer Lösung von 3,93 g 4-Phenyl-azulen in 100 ccm abs. Äther werden 16 ccm einer 1,41 molaren Lithiumphenyl-Lösung gegeben. In schwach exothermer Reaktion schlägt die Farbe der ursprünglich blauen Lösung nach etwa 1 Stunde in gelbbraun um. Ein Niederschlag fällt nicht aus. Nach der Hydrolyse, Dehydrierung und Aufarbeitung der Metall-Addukt-Lösung analog Versuch (39) erhält man das 4,8-Diphenyl-azulen in Form dunkelblauer Nadeln. Fp.: 177 - 178°.

Die Verbindung bildet mit Trinitrobenzol keine Molekülverbindung.

Ihre Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte: Für 4,8-Diphenyl-azulen ber. M = 380; gef. M = 377,9; 375,5. Sein Spektrum im Sichtbaren weist folgende Absorptionsmaxima auf (in Hexan): 699 f 660 s 634 f 604 s 583 m 557 s (m/μ).

Ausbeute: 1,44 g = 45% d.Th. (ber. auf eingesetztes 4-Phenyl-azulen).

(55) Darstellung von 4-Phenyl-8-methyl-azulen.

6,3 g 4-Phenyl-azulen gelöst in 50 ccm abs. Äther werden mit 36 ccm einer 0,86 molaren Lithiummethyl-Lösung umgesetzt und das entstehende gelbbraune Additionsprodukt analog Versuch (39) weiter behandelt. Man erhält schliesslich ein blaues Öl, das 4-Phenyl-8-methyl-azulen.

Sein Spektrum im sichtbaren Gebiet zeigt folgende Banden (in Hexan): 682 f 601 m 575 f (m/μ).

Ausbeute: 3,6 g = 53% d.Th. (ber. auf eingesetztes Phenyl-azulen).

(56) Darstellung von 4,8-Bis-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen.

8 g 4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen löst man in 400 ccm abs. Äther und gibt unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss 30 ccm einer 1,2 molaren p-Lithium-dimethylanilin-Lösung zu. Unter leichter Erwärmung tritt sofort Reaktion ein und nach ca. 30 Minuten ist die Farbe der Lösung von blau nach rotbraun umgeschlagen und

eine gelbbraune feinkristalline Verbindung, das Lithium-4,8-Bis-[p-Dimethylaminophenyl]-dihydro-azulen ausgefallen. Nach Hydrolyse, Dehydrierung mit 10,5 g Chloranil und Aufarbeitung der so erhaltenen dunkelgrünen Lösung mit 4%iger Kalilauge erhält man schliesslich das 4,8-Bis-[p-Dimethylaminophenyl]-azulen in dunkelgrünen kleinen Kristallen, die durch Umkristallisieren aus Äther oder Sublimation im H.V. bei 100° gereinigt werden können. Fp.: 152 - 153°.

$C_{26}H_{26}N_2$ (368) Ber. : C 85,25% H 7,10% N 7,65%
Gef. : C 85,23% H 7,10% N 7,51%

Absorptionsmaxima (in Benzol): 678 s 680 s 576 s (m μ).

Ausbeute: 5,5 g = 47% d. Th. (ber. auf eingesetztes 4-[p-Dimethylaminophenyl]-azulen).

(57) Darstellung von 1,4-Dimethyl-azulen.

Zu 4 g 1-Methyl-azulen in 50 ccm abs. Äther wird eine Lösung von 0,63 g Lithiummethyl in 50 ccm Äther gegeben. Nach 12 Stunden ist die Farbe der Lösung nach gelbbraun umgeschlagen und ein weisser Niederschlag ausgefallen, das Lithium-1,4-dimethyl-dihydro-azulen. Nach Zugabe von 10 ccm Methanol wird das Dimethyl-dihydro-azulen mit 8 g Chloranil in siedendem Äther dehydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung erhält man das 1,4-Dimethyl-azulen, ein blaues Öl.

Es bildet ein Trinitrobenzolat mit dem Schmelzpunkt 178° (Lit.-Fp.: 177 - 178°⁷⁴).

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369) Ber.: C 58,51% H 4,07% N 11,38%
Gef.: C 58,12% H 4,06% N 11,29%

Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren zeigt folgende Maxima (in Hexan): 719 f 690 s 649 f 625 s 596 f 572 s 548 s (m μ).

Lit.-Werte ⁷⁴): 721 f 691 s 651 f 625 ms 595 f 571 s 548 s (m μ).

Ausbeute: 1,73 g = 39% d.Th. (ber. auf eingesetztes 1-Methyl-azulen).

(58) Darstellung von Isopropyl-methyl-azulen.

Zu einer Lösung von 3,66 g 1-Isopropyl-azulen in 50 ccm

abs. Äther wurden 50 ccm einer 1,35 molaren Lösung von Lithiummethyl in Äther unter Ausschluss von Feuchtigkeit gegeben. Das nach 5 Stunden als weißer Niederschlag ausgefallene Lithium-isopropyl-methyl-dihydro-azulen wurde unter Stickstoff abgeaugt.

2,5 g der Additionsverbindung in 50 ccm abs. Äther suspendiert, wurden mit 5 ccm Methanol hydrolysiert und mit 3 g Chloranil 1 Stunde lang im siedenden Äther dehydriert und die sich dabei bildende blaue Lösung in üblicher Weise aufgearbeitet. Schliesslich wurden 1,1 g (= 57% d.Th.) eines blauen Öls, das Isopropyl-methyl-azulen, erhalten.

Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats: 130°.

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397) Ber.: C 60,41% H 4,78% N 10,85%
Gef.: C 60,60% H 4,65% N 10,85%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 717 692 675 643
593 553 536 (m μ).

(59) Darstellung von 2-Isopropyl-4,8-Dimethyl-azulen (Vetivazulen)

Zu einer Lösung von 1,1 g Isopropyl-methyl-azulen Versuch (58) in 50 ccm abs. Äther wurden 5 ccm einer 1,35 molaren ätherischen Lösung von Lithiummethyl gegeben und das sich nach 5 Stunden in siedendem Äther bildende Additionsprodukt mit 5 ccm Methanol hydrolysiert und mit 3 g Chloranil eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es bildete sich eine stark violett gefärbte Lösung, die nach der Aufarbeitung 0,46 g (= 40% d.Th.) eines violetten Öls, das 2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen lieferte.

Schmelzpunkt des Trinitrobenzolats: 151 - 152° (Lit.-
Sp.: 151 - 152°⁷⁵).

$C_{21}H_{21}N_3O_6$ (417) Ber.: C 61,30% H 5,11% N 10,32%
Gef.: C 61,39% H 5,18% N 10,44%

Absorptionsmaxima (in Hexan): 644 s 617 s 587 f
544 f (m μ).
Lit.-Werte: 55) 647 s 618 s 587 f
544 f (m μ).

(60) Die Reaktion von Lithium-phenyl mit 4,8-Diphenyl-azulen.

50 ccm einer 1,03 molaren Lithium-phenyl-Lösung wurde

in einer Auflösung von 15 g 4,8-Diphenyl-azulen in 150 ccm abs. Äther langsam eingetropft. Unter leichter Wärmetönung schlug die Farbe der Reaktionslösung schnell nach rotbraun um. Nach der weiteren Umsetzung mit Methanol und Chloranil in üblicher Weise sowie Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte eine blaue gut kristallisierende Verbindung isoliert werden, die sich als unverändertes 4,8-Diphenyl-azulen identifizieren liess. Ihr Schmelzpunkt lag bei 177° und der Mischschmelzpunkt mit reinem 4,8-Diphenyl-azulen zeigte keine Depression. Ihr Molekulargewicht wurde zu 178 bestimmt (ber. für Diphenyl-azulen 180). Auch ihr Spektrum war identisch mit dem des reinen 4,8-Diphenyl-azulens.

VIII. Die Darstellung von substituierten Azulenen mit Hilfe von Carbonium-Salzen.

(61) Darstellung von 1-Triphenylmethyl-azulen.

a) Aus Azulen und Triphenylmethyl-fluoborat.

In eine Lösung von 5,8 g Triphenylmethyl-fluoborat in abs. Aceton wird eine Lösung von 1,8 g Azulen in 20 ccm abs. Aceton eingetropft. Es fällt momentan, ohne merkliche Wärmetönung, ein dunkelgrüner, schön kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 4,8 g Triphenylmethyl-azulyl-fluoborat = 75% d.Th.

Beim Stehenlassen an der Luft spaltet die Verbindung in kurzer Zeit Borfluorwasserstoff ab und geht in eine blaue kristalline Verbindung über. Das entstandene Triphenylmethyl-azulen wird in sehr schönen, seilenglänzenden hellblauen Nadelchen erhalten, wenn man 1 g in 400 ccm siedendem Aceton löst und nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wird milchig trübe und in einigen Stunden kristallisieren die hellblauen Nadelchen aus.

Schmelzpunkt: 81 - 83°

Die Verbindung lässt sich ohne Rückstand im H.V. bei 130° sublimieren.

Ein Trinitrobenzolat bildet es nicht.

$C_{10}H_{10}$ (370) Ber.: C 94,05% H 5,95%
Gef.: C 93,85% H 6,14%

Das Spektrum der Verbindung im sichtbaren Bereich zeigt nur ein grosses Maximum bei 616 m μ (in Benzol).

Die Verbindung ist fast unlöslich in Äther, Hexan und Petroläther, sehr wenig löslich in Methanol und Äthanol. In Acetonitril löst sie sich mit grüner und in Essigester mit blauer Farbe etwas. In der Wärme leicht löslich ist sie in Aceton mit blaugrüner, in Benzol mit blauer und sehr leicht löslich in Dioxan mit blaugrüner, sowie in Tetrahydrofuran und Methylenchlorid mit blauer Farbe.

b) Aus Azulen und Triphenylchlormethan.

3,5 g Triphenylchlormethan werden in 15 ccm abs. Benzol gelöst. Dazu gibt man unter Rühren eine Lösung von 1,6 g Azulen in 5 ccm abs. Benzol und eine Spur Quecksilber- α -chlorid. Bei Zimmertemperatur tritt keine Reaktion ein. Erhitzt man jedoch das Reaktionsgemisch bis zum Sieden des Benzols, so setzt nach kurzer Zeit eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein. Diese wird in 50 ccm 1 n-Natronlauge absorbiert. Man erhitzt nun solange, bis die Gasentwicklung beendet ist.

Von der vorgelegten 1 n-Natronlauge werden 59,4 ccm mit 1 n-Salzsäure zurücktitriert. Der bei der Reaktion frei werdende Chlorwasserstoff neutralisiert also 10,6 ccm 1 n-Natronlauge, d.h. 84% HCl werden frei. Die blaue Lösung wird mit 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet, dann im Benzol abdestilliert. Den Rückstand löst man in 500 ccm siedendem Aceton und verdünnt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser. Es kristallisiert das Triphenylmethylazulen in hellblauen, seidenglänzenden Nadeln aus.
Ausbeute: 2,84 g = 61% d.Th.

(62) Azulen und Triphenylchlormethan in flüssig. Schwefeldioxyd.

Es wurden 4,4 g Azulen in 150 ccm flüssigem SO_2 gelöst, eine Spur Quecksilber-II-chlorid und 9,6 g Triphenylchlormethan zugegeben und diese Reaktionsmischung 3 Stunden bei -70° gerührt. Dabei bildete sich eine grüne Reaktionslösung. Nach dem Abdampfen des Schwefeldioxyds blieb eine grüne Masse zurück, aus der kein Azulen isoliert werden konnte.

(63) Azulen und Triphenylmethyl-fluoborat in flüssig. Schwefeldioxyd.

1,5 g Azulen wurden in 150 ccm flüssigem SO_2 gelöst und dazu eine Spur Quecksilber-I γ -chlorid und 4,3 g Triphenylmethyl-fluoborat gegeben. Nach mehrstündigem Rühren wurde das SO_2 abgedampft und es blieb ein dunkelgrünes Produkt zurück, das kein Azulen lieferte.

(64) Azulen und Triphenylmethyl-perchlorat in Aceton.

Unter Feuchtigkeitsausschluss wurde zu einer Lösung von 3,0 g Triphenylmethyl-perchlorat in 50 ccm abs. Aceton eine Auflösung von 1,1 g Azulen in 25 ccm abs. Aceton getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei sofort grün, ein Niederschlag fällt jedoch nicht aus. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb eine Schmiere, aus der kein Azulen mehr erhalten werden konnte.

(65) Darstellung von 1-Acetyl-azulen.

Zu einer Lösung von 6,8 g Acetyl-fluoborat in 150 ccm flüssigem SO_2 gibt man bei -20° 5 g Azulen. Dabei färbt sich die Lösung sofort braun. Nach ca. 3 Stunden wird das Schwefeldioxyd verdampft. Den Rückstand löst man in Methylenchlorid und schüttelt mit Natriumbicarbonat-haltigem Wasser aus. Die rotbraune Methylenchlorid-Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und danach die Lösung konzentriert. Nach der Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule wird das Methylenchlorid abdestilliert und es hinterbleibt ein violettrotes Öl, das 1-Acetyl-azulen.

Ausbeute: 4,0 g = 60 % d.Th. (ber. auf eingesetztes Azulen).

Absorptionsmaxima: 657 f 598 f 554 f (m μ)(in Hexan).
Lit.-Werte ⁷³⁾: 655 f 595 f 550 f (m μ).

Zur Darstellung des Semicarbazons löst man 661 mg 1-Acetyl-azulen in 5 ccm Alkohol, gibt eine Lösung von 1,56 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 2 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser hinzu und erhitzt 1 Stunde am Rückfluss. Beim Erkalten kristallisiert aus der Lösung das grüne Semicarbazon aus. Dieses wird aus Äthanol unkristallisiert.

Schmelzpunkt: 219 - 230° (Lit.-Fp.: 212 - 213°) ⁷³⁾.
C₁₃H₁₅N₃O (227) Ber.: C 68,75% H 5,72% N 18,50%
Gef.: C 68,36% H 5,54% N 18,10%

(66) Azulen und Triäthoxycarbonium-fluoborat in Aceton.

In eine Lösung von 4,5 g Triäthoxycarbonium-fluoborat in 30 ccm abs. Aceton wurde eine Auflösung von 0,5 g Azulen in 10 ccm abs. Aceton eingetropft. Dabei schlug die Farbe der Reaktionslösung sofort nach grün um und es trat eine leichte Erwärmung ein. Es fiel jedoch kein Niederschlag aus. Nach dem Eindampfen wurde eine grüne Schmiere erhalten, aus der kein Azulen isoliert werden konnte.

(67) Azulen und Triäthyloxonium-fluoborat in Aceton.

Beim Zusammengeben einer Lösung von 1,8 g Azulen in 10 ccm abs. Aceton und einer solchen von 1,90 g Triäthyloxonium-fluoborat in 10 ccm abs. Aceton färbte sich das Reaktionsgemisch sofort grün. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein grüner Rückstand erhalten, aus dem kein Azulen isoliert werden konnte.

(68) Azulen und Borfluorid-Ätherat in Äther.

In abs. Äther wurde eine kleine Menge Azulen gelöst und dazu die berechnete Menge Borfluorid-Ätherat gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich sofort grün und aus dem, nach Entfernen des Äthers, erhaltenen grünen Reaktionsprodukt konnte kein Azulen gewonnen werden.

