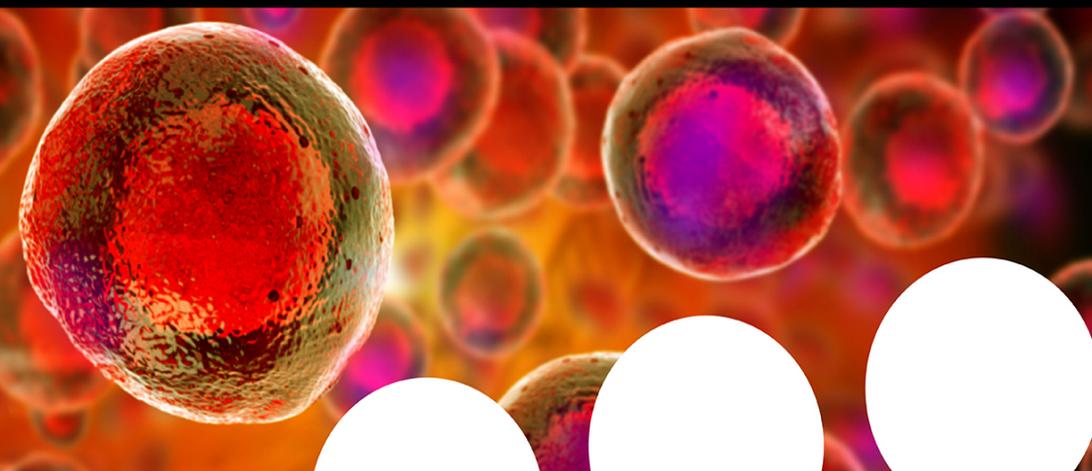


Your research is important and needs to be shared with the world



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

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

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

Zur Kenntnis der Azulene II

DIE SUBSTITUTION VON AZULENEN MIT METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN *

VON KLAUS HAFNER und HELMUT WELDES **

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

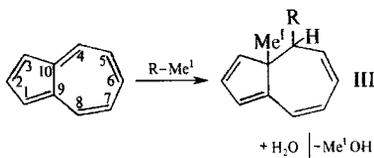
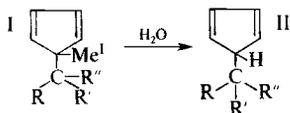
Eingegangen am 21. Januar 1957

Alkaliorganische Verbindungen werden von Azulenen an der cyclischen Fulven-Doppelbindung addiert. Durch Hydrolyse dieser Additionsverbindungen entstehen Dihydro-azulene, die zu Azulenen dehydriert werden, welche in 4- oder 8-Stellung substituiert sind.

In der 1. Mitteilung ¹⁾ dieser Reihe wurde eine neue, direkte Azulensynthese beschrieben, die auf der Überlegung beruht, daß die Azulene cyclische Fulvene darstellen. Danach erschien es aussichtsreich, gewisse Reaktionen, denen die Fulvene zugänglich sind, auf das Azulen zu übertragen.

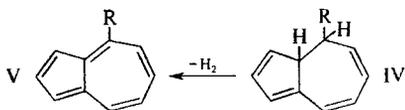
Wir untersuchten zunächst das Verhalten des Azulens gegenüber metallorganischen Verbindungen. Von den Fulvenen nämlich ist bekannt, daß sie alkaliorganische Verbindungen an der semicyclischen Doppelbindung unter Bildung von Additionsverbindungen des Typus I zu addieren vermögen, aus denen durch Hydrolyse die entsprechenden substituierten Cyclopentadiene II entstehen ²⁾.

Im Falle der Addition einer metallorganischen Verbindung an die cyclische Fulvenbindung des Azulens sollte danach ein *Metall-alkyl-* oder *Metall-aryl-dihydro-azulen*



(III) entstehen, wobei der organische Rest an C-4 oder C-8 (beide sind in dem unsubstituierten System identisch) tritt.

Ein solcher Reaktionsverlauf entspräche auch der polaren Struktur des Azulens, denn nach



*) s. auch K. HAFNER und H. WELDES, *Angew. Chem.* **67**, 302 (1955).

***) Dissertation H. WELDES, *Techn. Hochschule Aachen* 1956.

1) *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957).

2) K. ZIEGLER und W. SCHÄFER, *Liebigs Ann. Chem.* **511**, 101 (1934).

den Berechnungen der *Elektronendichte-Verteilung* im Azulen von R. D. BROWN³⁾ sowie von M. MAYOT, G. BERTHIER und B. PULLMAN⁴⁾ weist das bicyclische System an C-4 und C-8 die geringste und an C-1 und C-3 die größte Elektronendichte auf. Die metallorganische Komponente mit dem Schwerpunkt der negativen Ladung am Alkyl- oder Aryl-Rest könnte sich daher nur in der angedeuteten Weise an das Azulen addieren. Die *Stellung des Metallatoms* am 5-Ring ist dabei ungewiß. Wenn wir die Schreibweise der 1.2-Addition bevorzugen, so soll damit nichts über die wahre Stellung des Metallatoms, bzw. die Struktur der Metallverbindungen ausgesagt werden, zumal bei rein heteropolarem Bau der Metallverbindung die Frage nach der Stellung des Metallkations gegenstandslos wäre.

Durch Hydrolyse des Adduktes III sollte ein substituiertes Dihydro-azulen IV entstehen, das schließlich durch Dehydrierung in das entsprechende Azulen V überführt werden könnte. Im Falle der Verwirklichung einer solchen Reaktionsfolge hätte man die Möglichkeit, Substituenten in das bicyclische System zu bringen, die auf anderen Wegen bisher nur schwer oder überhaupt nicht einführbar sind.

Zunächst prüften wir das Verhalten des Azulens gegenüber *Lithiummethyl*. Dabei stellten wir fest, daß bei Zugabe einer Lösung der lithiumorganischen Verbindung in Äther zu einer ätherischen Lösung von Azulen die blaue Farbe des Azulens verschwindet, wenn die beiden Komponenten im äquimolaren Verhältnis vereinigt werden. Die Reaktion verläuft exotherm und es fällt dabei ein grauer, feinkristalliner, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag aus, den wir als *Diätherat* des erwarteten *Lithium-methyl-dihydro-azulens* identifizieren konnten. Durch Hydrolyse mit Wasser oder Alkohol erhält man aus dieser Additionsverbindung das *Methyl-dihydro-azulen* als schwach bräunlich gefärbtes Öl, das infolge seiner Instabilität bisher noch nicht analysenrein erhalten werden konnte. An der Luft färbt es sich allmählich dunkler und in Gegenwart von Säuren verharzt es vollständig. Versucht man, diese Verbindung im Hochvakuum zu destillieren, so beobachtet man, daß sie bei Temperaturen oberhalb 80° größtenteils verharzt und gleichzeitig eine geringe Menge (etwa 25 %) eines blauen Öls abdestilliert. Dieses erwies sich auf Grund seines Spektrums im sichtbaren Gebiet und seiner Eigenschaften als identisch mit dem bereits bekannten *4-Methyl-azulen*. Der eingangs diskutierte Reaktionsverlauf im Sinne der Formeln III→IV→V läßt sich also verwirklichen.

Eine thermische Dehydrierung beobachteten wir auch bei dem Versuch, das Methyl-dihydro-azulen mit Wasserdampf zu destillieren. Es findet dabei eine intermolekulare *Disproportionierung des Dihydro-azulens* statt unter Bildung von *4-Methyl-azulen* (31 %) und *4-Methyl-tetrahydro-azulen*.

Da die Dehydrierung des 4-Methyl-dihydro-azulens auf thermischem Wege nur mit unbefriedigenden Ausbeuten verläuft, galten unsere weiteren Bemühungen der Verbesserung dieser Reaktionsstufe. Wir prüften zahlreiche Oxydationsmittel auf ihre Brauchbarkeit für die *Dehydrierung von Dihydro-azulenen*. Von vorneherein kamen

³⁾ Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948) [C.A. **43**, 7340 (1949)].

⁴⁾ J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **50**, 170 (1953) [C.A. **47**, 9075 (1953)].

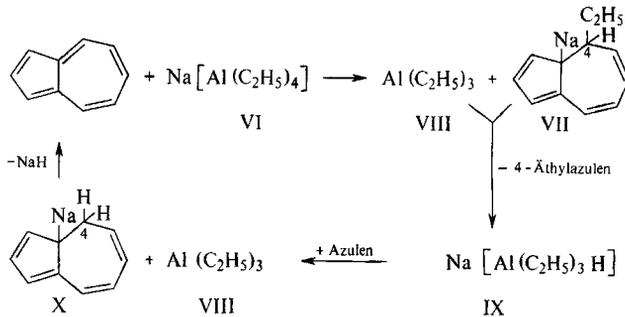
von den vielen zur Verfügung stehenden Dehydrierungsmitteln nur solche in Frage, die es erlaubten, die Dehydrierung unter möglichst schonenden Bedingungen durchzuführen, da, wie bereits erwähnt, die Dihydro-azulene schon bei 80° teilweise verharzen. Nur das von W. TREIBS und Mitarbb.⁵⁾ bereits zur Dehydrierung von einigen Polyhydro-azulenen angewandte *Chloranil* erwies sich als geeignet. Überraschenderweise bewirkt dieses bereits bei Temperaturen unterhalb 0° die Dehydrierung von Dihydro-azulenen und man erhält dabei die gewünschten Azulene in Ausbeuten bis zu 65 % der Theorie.

Die Dehydrierung der Additionsverbindung III durch *Abspaltung von Lithiumhydrid mit Hilfe von Triphenylbor* nach dem Vorbild von G. WITTIG und Mitarbb.⁶⁾ – Darstellung des Tetraphenyl-butadiens aus 1.4-Dilithium-1.1.4.4-tetraphenyl-butan – verläuft dagegen nur unvollständig. Im Falle des Lithium-4-methyl-dihydro-azulens tritt mit Triphenylbor erst bei 160° eine Reaktion ein, bei der das erwartete 4-Methyl-azulen nur in einer Ausbeute von 8 % d. Th. erhalten wird.

Nachdem wir das 4-Methyl-azulen aus Lithiummethyl und Azulen in guter Ausbeute darstellen konnten, setzten wir auch *Lithiumbutyl*, *Lithiumphenyl* und *p-Lithiumdimethylanilin* mit Azulen um und erhielten in allen Fällen die entsprechenden in 4-Stellung substituierten Azulene. Wie die lithiumorganischen Verbindungen, so lassen sich auch andere alkaliorganische Verbindungen mit dem Azulen umsetzen. Man gelangt z. B. mit *Natriumphenyl* zum 4-Phenyl-azulen und mit *Phenyl-isopropyl-kalium* zum 4-Phenyl-isopropyl-azulen. Grignard-Verbindungen, Magnesiumdialkyle und Aluminiumtrialkyle reagieren mit dem Azulen nicht. Komplexverbindungen von Alkaliälylen mit Aluminiumtrialkylen setzen sich mit Azulen erst oberhalb 100° um. So reagiert *Natrium-aluminium-tetraäthyl* (VI) mit Azulen erst in siedendem Xylol. Es bildet sich hierbei *Natrium-äthyl-dihydro-azulen* (VII) und *Aluminiumtriäthyl* (VIII). Nach der Hydrolyse und Dehydrierung von VII erhält man das *4-Äthyl-azulen* in einer Ausbeute von 39 % der Theorie. Daneben gewinnt man jedoch stets eine erhebliche Menge des eingesetzten Azulens zurück. Dies kann nicht darauf zurückzuführen sein, daß die Reaktion des Azulens mit der metallorganischen Komponente unvollständig verläuft, denn die anfänglich blau gefärbte Reaktionsmischung wird bei der Umsetzung vollständig entfärbt. Sicher reagiert VI in diesem Fall nur als Natriumäthyl, denn man kann nach der Addition das unbeteiligte Aluminiumtriäthyl (VIII) weitgehend abdestillieren. Möglicherweise bewirkt VIII die Rückbildung des Azulens, in dem es im Maße seiner Entstehung dem gleichfalls entstandenen Addukt VII Natriumhydrid entreißt unter Bildung von *Natrium-aluminium-triäthyl-hydrid* (IX), das seinerseits wiederum auf noch nicht umgesetztes Azulen Natriumhydrid überträgt. Die Hydrolyse und Dehydrierung des so entstehenden Natrium-dihydro-azulens (X) führt dann zu Azulen selbst.

⁵⁾ W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, *Liebigs Ann. Chem.* **581**, 54 (1953).

⁶⁾ G. WITTIG, G. KEICHER, A. RÜCKERT und P. RAFF, *Liebigs Ann. Chem.* **563**, 110 (1949).



A. G. ANDERSON jr., J. A. NELSON und J. J. TAZUMA ⁷⁾ haben bereits die Addition von Lithiumbutyl an Azulen in einem anderen Zusammenhang durchgeführt, ohne jedoch die stattgefundenen Umsetzung zu erkennen. Diese Autoren wollten in dem von ihnen aus *N*-Bromsuccinimid und Azulen dargestellten 1-Brom-azulen mit Lithiumbutyl einen Metall-Halogen-Austausch durchführen, um dann mit Kohlendioxyd zur Azulene-1-carbonsäure zu gelangen. Bei der Einwirkung von Lithiumbutyl auf 1-Brom-azulen trat rasche Entfärbung ein, aus dem Reaktionsgemisch konnte jedoch nach dem Behandeln mit Kohlendioxyd keine identifizierbare Verbindung isoliert werden. Offenbar hatte in diesem Fall das Lithiumbutyl nicht mit dem Bromatom reagiert, sondern sich an die Fulven-Doppelbindung des Azulensystems addiert.

Alle in 4-Stellung substituierten Azulene, die bisher von uns durch Addition metallorganischer Verbindungen an Azulene und nachfolgende Dehydrierung der durch Hydrolyse gewonnenen Dihydroazulene mit Chloranil dargestellt wurden, enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. In 4-Stellung substituierte Azulene

Azulene	Schmp.	Trinitrobenzolat Schmp.	Absorptionsmaxima *) λ [m μ] in n-Hexan
4-Methyl-azulen ⁸⁾	—	177–178°	679f 643s 617f 590s 568f 544s
4-Äthyl-azulen ⁸⁾	—	146–147.5°	674f 640s 615f 587m 566f 545s
4-Butyl-azulen	—	93°	680f 645s 618f 590s 570f 549s
4-Phenyl-azulen ⁸⁾	Sdp. 0.001 96–97°	86°	699f 662s 634f 604s 583f 561s
4-Phenyl-isopropyl-azulen	—	—	699f 662s 632f 604s 581m 562s
4-[<i>p</i> -Dimethylaminophenyl]-azulen	121–122°	157°	685f 648s 624f 595s 574m 554s

*) Die Spektren wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer Modell 21 Universal gemessen.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).

⁸⁾ A. ST. PFAU und PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936); PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta **24**, 283 E (1941).

Die *Absorptionsmaxima* des 4-Phenyl- und des 4-Phenyl-isopropyl-azulens im sichtbaren Gebiet des Spektrums sind *nicht* im Sinne der PLATTNERSchen Regel ⁸⁾ gegenüber denen des Azulens um 15 m μ nach kürzeren Wellenlängen verschoben, sondern stimmen mit denen des unsubstituierten Azulens in ihrer Lage überein. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima von 4-[*p*-Dimethylaminophenyl]-azulen gegenüber denen des 4-Phenyl-azulens nach kürzeren Wellenlängen dürfte auf die bathochrome Dimethylamino-Gruppe zurückzuführen sein. In kristallisierter Form ist dieses Azulen daher auch nicht blau, sondern grün. Es löst sich in Petroläther und Äther mit blauer, in Aceton, Alkoholen und Benzol mit grüner Farbe. Sowohl sein Hydrochlorid als auch sein Jodmethylat besitzen blaue Farbe. In ihnen ist die Wirkung der chromophoren tertiären Aminogruppe durch die Salzbildung aufgehoben.

Nachdem es gelungen war, in das unsubstituierte Azulen mit Hilfe alkaliorganischer Verbindungen in einfacher Weise Substituenten einzuführen, interessierte uns die Frage, ob auf dem gleichen Weg auch solche Azulene substituiert werden können, die bereits in der 4- oder 8-Stellung einen Substituenten besitzen. Die von K. ZIEGLER und F. CRÖSSMANN ⁹⁾ erstmals erkannte Tautomerie in Fulvensystemen muß auch den Azulenen eigen sein und die Ausbildung der beiden mesomeren Grenzformen A und B erlauben.



Ein in 4- oder 8-Stellung bereits substituiertes Azulen sollte danach ebenfalls ein Molekül einer alkaliorganischen Verbindung addieren können, wodurch man in 4- und 8-Stellung substituierte Azulene erhalten würde.

Dies ist tatsächlich möglich. Sowohl die Addition der metallorganischen Komponente, als auch die Hydrolyse des Adduktes und die Dehydrierung der Dihydro-Verbindung verlaufen analog der entsprechenden Umsetzungen mit dem unsubstituierten Azulen. Wir stellten in dieser Weise die in Tabelle 2 angegebenen *disubstituierten Azulene* dar.

Tabelle 2. In 4- und 8-Stellung substituierte Azulene

Azulene	Schmp.	Trinitrobenzolat Schmp.	Absorptionsmaxima λ [m μ] in n-Hexan
4.8-Dimethyl-azulen ¹⁰⁾	69°	180°	659f 624s 602f 573s 557s
4-Phenyl-8-methyl-azulen	—	—	682f 621m 575f
4.8-Diphenyl-azulen	177–178°	—	699f 660s 634f 604s 583m 557s
4.8-Bis-[<i>p</i> -dimethylamino-phenyl]-azulen	252–253°	—	678s 620s 576s

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **511**, 89 (1934).

¹⁰⁾ PL. A. PLATTNER und H. RONIGER, Helv. chim. Acta **25**, 1077 (1942).

Auch beim Vergleich der Spektren dieser Azulene fällt besonders die Lage der Absorptionsmaxima des 4.8-Diphenyl-azulens auf, die gegenüber denen des unsubstituierten Azulens *keine* Verschiebung aufweisen. Beim 4-Phenyl-8-methyl-azulen bewirkt nur die Methylgruppe eine Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellenlängen.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchung versuchten wir, auch solche Azulene mit Hilfe alkaliorganischer Verbindungen zu substituieren, die im 5-Ring bereits einen Substituenten besitzen. In 1-Stellung substituierte Azulene sollten auf diese Weise in 1.4- oder 1.8-disubstituierte Azulene überführt werden können. Zunächst stellten wir fest, daß im 5-Ring substituierte Azulene Lithiumalkyle sehr viel langsamer addieren, als dies beim Azulen selbst der Fall ist, und die durch Hydrolyse aus den Anlagerungsprodukten erhaltenen Di-alkyl-dihydro-azulene erst bei erhöhter Temperatur mit Chloranil dehydriert werden. Durch *Umsetzung von Lithiummethyl mit 1-Methyl-azulen* gelangten wir zu einem Dimethyl-azulen, dessen Konstitution infolge der großen Ähnlichkeit des 1.4- und 1.8-Dimethyl-azulens nur schwer zu klären war. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet und des Schmelzpunktes des Trinitrobenzolates der von uns erhaltenen Verbindung mit den Literaturangaben (siehe die folgende Übersicht) läßt jedoch mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß das *1.4-Dimethyl-azulen* bei dieser Umsetzung entsteht.

Eigenschaft	1.4-Dimethyl-azulen ¹¹⁾	Dimethyl-azulen aus 1-Methyl-azulen und Lithiummethyl	1.8-Dimethyl-azulen ¹¹⁾
Trinitrobenzolat-Schmp.	177–178°	178°	173–174°
Absorptionsmaxima in m μ	721f 691s 652f 625m 595f 571s 548s	719f 690s 649f 625s 596f 572s 548s	724f 689m 657f 626m 599f 575s 550s

Ein überraschendes Ergebnis lieferte die Umsetzung von *1-Isopropyl-azulen* mit *Lithiummethyl*. Nach der Hydrolyse des ersten Additionsproduktes und Dehydrierung der Dihydro-Verbindung erhielten wir ein Isopropyl-methyl-azulen, dessen Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Bei dem Versuch, in dieses Azulen eine weitere Methylgruppe durch erneute Addition von Lithiummethyl einzuführen, gelangten wir zu einem violetten Öl, das sich als das bereits bekannte *2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulen (Vetiv-azulen)* ¹²⁾ erwies. Die Bildung dieser Verbindung auf dem angedeuteten Weg ist nur durch eine *Wanderung der Isopropylgruppe* von der 1- in die

¹¹⁾ PL. A. PLATTNER und J. WYSS, *Helv. chim. Acta* **23**, 907 (1940); PL. A. PLATTNER und G. MAGYAR, ebenda **25**, 581 (1942); M. GORDON, *Chem. Reviews* **50**, 173 (1952).

¹²⁾ B. SUSZ, A. ST. PFAU und PL. A. PLATTNER, *Helv. chim. Acta* **20**, 469 (1937).

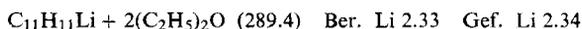
2-Stellung möglich. Eine ähnliche Substituenten-Wanderung bei Azulenen wurde schon häufiger beobachtet, jedoch nur unter dem Einfluß verhältnismäßig hoher Temperaturen¹³). In unserem Falle wurden die Additionsreaktion und die Dehydrierung in siedendem Äther ausgeführt. – Eine eingehende Untersuchung dieses Reaktionsablaufes, vor allem zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Substituentenwanderung bei der ersten oder zweiten Umsetzung mit Lithiummethyl, oder aber erst bei der Dehydrierung mit Chloranil eintritt, ist im Gange.

Wenn die eingangs dargelegte Vorstellung richtig ist, daß es sich bei der Reaktion der alkaliorganischen Verbindungen mit Azulenen um eine Addition an der cyclischen Fulven-Doppelbindung der Azulene handelt, so dürfte eine Anlagerung an ein in 4- und 8-Stellung substituiertes Azulen zwar grundsätzlich noch möglich, eine Dehydrierung zu einem 3fach substituierten Azulen jedoch unmöglich sein. Es fehlt dabei nämlich ein für die Dehydrierung zum konjugierten, 5fach ungesättigten, bicyclischen System notwendiges Wasserstoffatom. Um uns von der Richtigkeit dieser Vorstellung zu überzeugen, setzten wir das *4.8-Diphenyl-azulen* mit 1 Mol Lithiumphenyl um. Dabei trat tatsächlich unter Entfärbung der blauen Lösung eine Reaktion ein. Nach der Hydrolyse des Metall-Additionsproduktes und der Dehydrierung der Dihydro-Verbindung erhielten wir jedoch das eingesetzte *4.8-Diphenyl-azulen* praktisch quantitativ zurück. Es bleibt eine offene Frage, ob die Entfärbung in der ersten Phase auf einer Addition an die Fulvenbindung beruht. Die Rückbildung des 4.8-Diphenyl-azulens wäre in einem solchen Falle nur durch die Lösung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich. – Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. K. ZIEGLER danken wir sehr herzlich für sein großes Interesse an der vorliegenden Arbeit und die uns bei ihrer Ausführung gewährte Unterstützung. – Herrn Dr. E. HOFFMANN sind wir für die Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Lithium-4-methyl-dihydro-azulen. In eine Lösung von 45 g Azulen in 150 ccm absol. Äther werden unter Reinst-Stickstoff und intensivem Rühren 260 ccm einer 1.37 molaren Lösung von Lithiummethyl in absol. Äther langsam eingetroppt. Unter leichter Erwärmung entfärbt sich die Lösung allmählich und ein feinkristalliner, gelbbrauner Niederschlag scheidet sich ab. Nach Beendigung der Reaktion wird dieses *Diätherat* unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß abgesaugt, mit absol. Äther nachgewaschen und i. Vak. bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute 93 g (89 % d. Th.).



4-Methyl-dihydro-azulen. 50 g Lithium-4-methyl-dihydro-azulen-Diätherat suspendiert man unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in 500 ccm absol. Äther, versetzt diese Mischung bei -50° mit 50 ccm Methanol und schüttelt gut durch. Nach Zugabe von 1 l Wasser wird

¹³) PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, M. GORDON und K. ZIMMERMANN, *Helv. chim. Acta* **33**, 1910 (1950); W. HERZ, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 73 (1953).

die ätherische Phase abtrennt, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abddestillieren des Äthers bleibt ein bräunlich gefärbtes Öl zurück, das an der Luft oder in Gegenwart von Säuren rasch verharzt.

4-Methyl-azulen. — a) *Durch thermische Dehydrierung der Dihydroverbindung:* 5 g 4-Methyl-dihydro-azulen werden i. Hochvak. auf $80\text{--}100^\circ$ erhitzt. Dabei destilliert das 4-Methyl-azulen als blau-violettes Öl in die Kühlfalle; es hinterbleibt ein harziger Rückstand. Das Destillat wird in Petroläther aufgenommen und an einer Aluminiumoxyd-Säule gereinigt. Nach dem Eindampfen der Petrolätherlösung erhält man ein blaues Öl. Ausbeute 1.1 g (22.4 % d. Th.).

Trinitrobenzolat: Schmp. $177\text{--}178^\circ$ (Lit. 8): $177.5\text{--}178^\circ$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_6$ (355.3) Ber. C 57.46 H 3.69 N 11.83 Gef. C 57.06 H 3.75 N 11.57

b) *Durch Dehydrierung mit Chloranil:* 5 g Lithium-4-methyl-dihydro-azulen-Diätherat werden in 50 ccm absol. Äther suspendiert. Durch Zugabe von 5 ccm Äthanol zu dieser Suspension bei -50° wird das Metalladdukt hydrolysiert. Nach Hinzufügen von 8.8 g Chloranil wird die Mischung 12 Stdn. zunächst bei tiefer Temperatur, später bei ca. 20° gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei langsam blau. Man verdünnt mit 100 ccm Petroläther und schüttelt die Mischung mit 4-proz. Kalilauge so lange aus, bis die wäßrige Schicht völlig farblos ist. Die Petrolätherphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach der Reinigung der Azulen-Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule wird der Petroläther abgedampft. Man erhält 1.6 g (67 % d. Th.) 4-Methyl-azulen.

Disproportionierung des 4-Methyl-dihydro-azulens. 9.9 g Lithium-4-methyl-dihydro-azulen-Diätherat werden in 200 ccm absol. Petroläther suspendiert und mit Hilfe eines Tropftrichters, in dem die Suspension gut gerührt wird, in einen *Wasserdampfstrom* eingetropf. Dabei destilliert mit dem Wasserdampf ein blaues Öl über. Das Destillat wird mit Petroläther extrahiert, die organische Phase über CaCl_2 getrocknet und dann der Petroläther abgedampft. Man destilliert anschließend den blauen, öligen Rückstand im Hochvakuum. Dabei geht zunächst bei einer Badtemperatur von $50\text{--}100^\circ$ das *4-Methyl-azulen* über. Man erhält 1.47 g (31 % d. Th.). Danach destilliert das *4-Methyl-tetrahydro-azulen* als schwach gelbliches Öl über. Sdp._{0.001} 119° ; Ausbeute 1 g (21 % d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.75 H 8.36 O 0.78

Lithium-4-methyl-dihydro-azulen und Bor-triphenyl. In eine Schmelze von 8.9 g Bor-triphenyl werden unter Reinst-Stickstoff 11.1 g Lithium-4-methyl-dihydro-azulen-Diätherat eingetragen und die Mischung 2 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Wasser und extrahiert anschließend mit Petroläther. Die blaugefärbte Petrolätherphase schüttelt man mehrmals mit Natronlauge aus, wäscht mit Wasser neutral und trocknet sie über CaCl_2 . Nach der Reinigung an einer Al_2O_3 -Säule destilliert man den Petroläther ab und erhält 0.44 g (8.3 % d. Th.) *4-Methyl-azulen*.

Die im folgenden beschriebenen Azulene (Absorptionsmaxima in den Tab. 1 und 2) werden wie das 4-Methyl-azulen und dessen Vorprodukte dargestellt (s. oben); die *Dehydrierung der Dihydroazulene* erfolgte mit Chloranil.

4-Butyl-azulen. Aus Lithiumbutyl und Azulen. Blaues Öl. Ausbeute 46 % d. Th.; Mol.-Gew. 187 (Ber. 184.3).

Trinitrobenzolat: Schmp. 93° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.44 H 4.82 N 10.58 Gef. C 60.81 H 4.94 N 10.17

4-Phenyl-azulen. Aus Lithium-phenyl und Azulen. Blaues Öl vom Sdp._{0.001} 96–97°. Ausbeute 62 % d. Th.; Mol.-Gew. 194 (Ber. 204.3).

Trinitrobenzolat: Schmp. 86° (Lit. 8): 86–87°.

$C_{22}H_{15}N_3O_6$ (417.4) Ber. C 63.31 H 3.62 N 10.07 Gef. C 63.22 H 3.63 N 9.67

Aus Natriumphenyl und Azulen erhält man 4-Phenyl-azulen in gleicher Ausbeute.

4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen. Aus *p*-Lithium-dimethylanilin und Azulen. Grüne Nadeln vom Schmp. 121–122°. In Petroläther und Äther mit blauer Farbe, in Dioxan, Alkoholen und Benzol mit grüner Farbe löslich. Ausbeute 65 % d. Th.

Trinitrobenzolat: Schmp. 157°.

$C_{24}H_{20}N_4O_6$ (460.4) Ber. C 62.60 H 4.38 N 12.17 Gef. C 62.79 H 4.54 N 12.34

Hydrochlorid: Blaue Nadeln vom Schmp. 186°.

$C_{18}H_{18}NCl$ (283.8) Ber. Cl 12.49 Gef. Cl 12.74 12.44

Jodmethylat: Blaue Nadeln vom Schmp. 167–168°. In Wasser leicht löslich mit blauer Farbe.

$C_{19}H_{20}NJ$ (389.3) Ber. N 3.26 Gef. N 3.43

4-Phenyl-isopropyl-azulen. Aus Phenyl-isopropyl-kalium und Azulen. Zähes, blaues Öl. Ausbeute 14 % d. Th.; Mol.-Gew. 242 (Ber. 246.3).

4-Äthyl-azulen. 14.3 g Natrium-aluminium-tetraäthyl werden in 100 ccm absol. Xylol gelöst, zu dieser Lösung unter Reinst-Stickstoff 8.7 g Azulen hinzugefügt und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Nach ca. 2 Stdn. verfärbt sich die blaue Lösung nach Rotbraun. Man destilliert das Xylol zusammen mit dem gebildeten Aluminium-triäthyl unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß i. Vak. ab. Es hinterbleibt eine braune, zähe Masse, die mit Methanol hydrolysiert und mit Chloranil dehydriert wird (vgl. S. 97). Man erhält 7.8 g eines blauen, öligen Reaktionsproduktes, aus dem nach einiger Zeit 3 g unverändertes Azulen (Schmp. 99°) auskristallisieren. Das 4-Äthyl-azulen wird durch Spaltung seines Trinitrobenzolates an Aluminiumoxyd rein erhalten. Blaues Öl. Ausbeute 4.1 g (39 % d. Th.).

Trinitrobenzolat: Schmp. 146–147° (Lit. 8); 147.5°.

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369.3) Ber. C 58.52 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.49 H 3.81 N 11.20

4.8-Dimethyl-azulen. Aus Lithiummethyl und 4-Methyl-azulen. Violette Nadeln vom Schmp. 69° (Lit. 10): 69–70°. Ausbeute 52 % d. Th.

Trinitrobenzolat: Schmp. 180° (Lit. 10): 179–180°.

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369.3) Ber. C 58.52 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.20 H 3.91 N 11.24

4.8-Diphenyl-azulen. Aus Lithium-phenyl und 4-Phenyl-azulen. Dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 177–178°. Ausbeute 45 % d. Th. Mit Trinitrobenzol bildet es keine Molekülverbindung. Mol.-Gew. 277; 275 (Ber. 280.4).

4-Phenyl-8-methyl-azulen. Aus Lithiummethyl und 4-Phenyl-azulen. Blaues Öl. Ausbeute 53 % d. Th.

4.8-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-azulen. Aus *p*-Lithium-dimethylanilin und 4-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-azulen. Dunkelgrüne Kristalle aus Äther oder durch Sublimation i. Hochvak.; Schmp. 252–253°; Ausbeute 47 % d. Th.

$C_{26}H_{26}N_2$ (366.5) Ber. C 85.20 H 7.15 N 7.65 Gef. C 85.23 H 7.10 N 7.51

1.4-Dimethyl-azulen. Zu 4 g 1-Methyl-azulen in 30 ccm absol. Äther wird eine Lösung von 0.62 g Lithiummethyl in 20 ccm Äther gegeben. Nach 12 Stdn. ist die Farbe der Lösung nach Gelbbraun umgeschlagen und ein farbloser Niederschlag ausgefallen. Dieser wird isoliert und in der S. 97 beschriebenen Weise, jedoch nicht bei tiefer Temperatur, sondern in siedendem Äther mit Chloranil dehydriert. Nach der Reinigung erhält man das 1.4-Dimethyl-azulen als blaues Öl in einer Ausbeute von 1.73 g (39 % d. Th.).

Trinitrobenzolat: Schmp. 178° (Lit.¹¹): 177–178°).

$C_{18}H_{15}N_3O_6$ (369.3) Ber. C 58.52 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.12 H 4.06 N 11.29

Isopropyl-methyl-azulen. Aus 1-Isopropyl-azulen und Lithiummethyl analog der vorigen Verbindung. Blaues Öl. Ausbeute 57 % d. Th; Absorptionsmaxima: 717 692 675 643 593 553 536 ($m\mu$).

Trinitrobenzolat: Schmp. 130°.

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.44 H 4.82 N 10.58 Gef. C 60.60 H 4.65 N 10.85

2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulen. Zu einer Lösung von 1.1 g des zuvor beschriebenen Isopropyl-methyl-azulens in 50 ccm absol. Äther werden 5 ccm 1.35 *m* Lösung von Lithiummethyl in Äther gegeben, das sich in 5 Stdn. beim Sieden bildende Additionsprodukt mit 5 ccm Methanol hydrolysiert und die Dihydro-Verbindung mit 4 g Chloranil 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine stark violett gefärbte Lösung, die nach der Aufarbeitung 0.46 g (39 % d. Th.) 2-Isopropyl-4.8-dimethyl-azulen als violettetes Öl liefert. Absorptionsmaxima: 644s 627s 587f 544f ($m\mu$).

Trinitrobenzolat: Schmp. 151–152° (Lit.¹²): 151–152°).

$C_{21}H_{21}N_3O_6$ (411.4) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.39 H 5.18 N 10.44

4.8-Diphenyl-azulen und Lithium-phenyl. Zu einer Lösung von 15 g 4.8-Diphenyl-azulen in 150 ccm absol. Äther werden unter Reinst-Stickstoff und Rühren langsam 52 ccm 1.03 *m* Lösung von Lithiumphenyl getropft. Unter schwacher Erwärmung entfärbt sich die Reaktionslösung. Nach der Hydrolyse des Metalladduktes mit Methanol, anschließender Dehydrierung mit Chloranil und Aufarbeitung in üblicher Weise erhält man 4.5 g 4.8-Diphenyl-azulen in kristallisierter Form (Schmp. und Misch-Schmp. 177°) zurück.