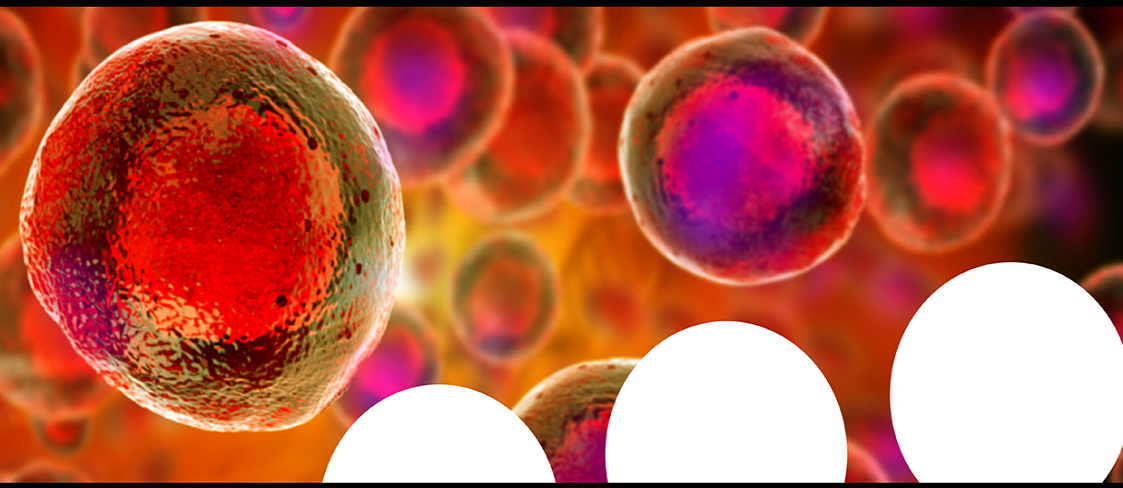
WILEY-VCH

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

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, III *

EINE EINFACHE SYNTHESE SUBSTITUIERTER AZULENE

von KLAUS HAFNER und HANS KAISER**

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. Karl Ziegler in Verehrung und Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet

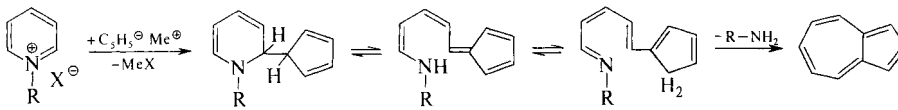
Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr ***

Eingegangen am 11. September 1958

Aus Pyryliumsalzen (I) und Cyclopentadien-Metallverbindungen (II) lassen sich in einfacher Weise eine Reihe substituierter Azulene in guten Ausbeuten darstellen.

In der I. Mitteilung[1] dieser Reihe wurde eine Azulensynthese beschrieben, deren Prinzip — die doppelte Kondensation des Cyclopentadiens mit dem Glutacondialdehyd — auf eine Überlegung K. ZIEGLERS[2] zurückgeht. Verschiedene Varianten dieses Synthese-Prinzips erwiesen sich für die Darstellung zahlreicher Azulene als sehr fruchtbar.

Während es bisher nicht gelang, den freien Glutacondialdehyd selbst mit Cyclopentadien zu kondensieren, führte die Kondensation des ZINCKE-Aldehyds, 1-*N*-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5), mit Cyclopentadienen in guten Ausbeuten zum unsubstituierten Azulen wie auch zu im 5-Ring substituierten Derivaten[1]. Ferner konnte gezeigt werden, daß anstelle des ZINCKE-Aldehyds auch das zu dem Glutacondialdehyd in naher Beziehung stehende Pyridin, bzw. dessen Homologe, in Form ihrer quartären Salze mit Cyclopentadien-Metallverbindungen auf folgendem Wege Azulene liefern[3]:



Im Folgenden soll über eine direkte Azulensynthese berichtet werden, die ebenfalls auf dem eingangs geschilderten Prinzip beruht, jedoch die bisher beschriebenen Ver-

*) II. Mitteilung: K. HAFNER und H. WELDES, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957).

**) Diplomarbeit H. KAISER, Univ. Marburg/Lahn 1958.

***) Zur Durchführung der vorliegenden Arbeit standen uns erhebliche Mittel dieses Instituts zur Verfügung.

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

2) K. ZIEGLER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955).

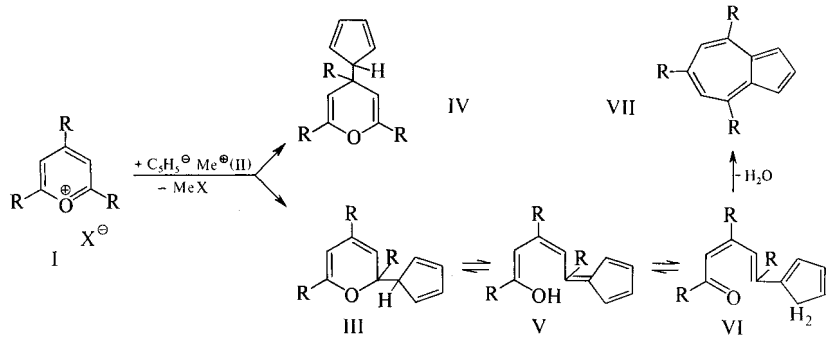
3) K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); **70**, 419 (1958); Dissertation K. H. HEINLEIN, Univ. Marburg/Lahn 1958.

Hafner, Klaus: Zur Kenntnis der Azulene, III. Eine Einfache Synthese Substituierter Azulene aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 618, Jahrgang 1958, Nr. 1
Copyright © 1958 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

fahren[1,3] sowohl in der Einfachheit der Ausführung als auch im Hinblick auf die erzielbaren Ausbeuten bei weitem übertrifft[4].

VERLAUF DER SYNTHESE

In Analogie zu den quartären Pyridiniumsalzen sollten auch die dem Glutacondialdehyd nahe verwandten Pyryliumsalze I — ihre Pseudobasen stellen cyclische Halbacetale des Glutacondialdehyds dar — mit Cyclopentadien-Metallverbindungen II Azulene liefern. Von den vermutlich primär entstehenden Pyranderivaten III war anzunehmen, daß sie leicht unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes in die Fulvene V bzw. in die tautomeren Ketone VI übergehen, die eine intramolekulare Fulvenkondensation unter Bildung eines Azulens (VII) eingehen können. Im Falle eines Angriffs des Cyclopentadienyl-Anions in 4-Stellung von I unter Bildung von Pyranderivaten der Konstitution IV mußte allerdings eine Azulenbildung ausbleiben.



Eine solche Azulensynthese ist tatsächlich in überraschend einfacher Weise möglich. Bereits bei der Zugabe eines Pyryliumsalzes, z. B. des leicht zugänglichen *2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorats*[5] (I, R = CH_3; X = ClO_4), zu einer Lösung von *Cyclopentadien-Natrium* (II, Me = Na) in Tetrahydrofuran[6] färbt sich die Reaktionsmischung unter Erwärmung momentan intensiv violett, und man erhält nach der Aufarbeitung eine in fast schwarzen, kompakten Kristallen anfallende Verbindung vom Schmelzpunkt 82°, die sich auf Grund der Analyse, des Absorptionsspektrums (s. Abb. 2) sowie ihrer sonstigen Eigenschaften als das bisher unbekannte *4.6.8-Trimethyl-azulen* (VII, R = CH_3) erwies.

Im Gegensatz zu den beiden bereits beschriebenen direkten Azulensynthesen[1,3], bei denen die Azulenbildung im wesentlichen in zwei Stufen erfolgt — nämlich durch

[4] K. HAFNER, Angew. Chem. **69**, 393 (1957); **70**, 419 (1958); Dtsch. Bundes-Pat., Anmeldung Z 5922 IVb/12c vom 20. 12. 1956.

[5] O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 716 (1927).

[6] G. WILKINSON und F. A. COTTON, Chem. and Ind. **1954**, 307; F. A. COTTON und G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9b**, 417 (1954).

Kondensation des ZINCKE-Aldehyds oder eines quartären Pyridiniumsalzes mit Cyclopentadien zu einem Fulven, welches in einer anschließenden Ringschlußreaktion unter intramolekularer Abspaltung eines Amins, die zumeist erst oberhalb 250° eintritt, in das Azulen übergeführt wird —, verläuft die neue Synthese bereits bei Zimmertemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur fast augenblicklich.

Beim Umsatz äquimolarer Mengen von Cyclopentadien-Natrium mit dem 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat übersteigt die *Ausbeute* an 4.6.8-Trimethyl-azulen 30% der Theorie nicht. Sie läßt sich jedoch bis zu 65% d. Th. steigern, wenn das Cyclopentadien-Natrium im Überschuß (etwa 2 Mol) eingesetzt wird oder aber die beiden Reaktionsteilnehmer im Verhältnis 1:1 bei etwa −15° vereinigt werden und die so erhaltene gelbrote Reaktionslösung — aus der sich ein fast farbloses Öl isolieren läßt — mit Kalium-tert.-butylat in das 4.6.8-Trimethyl-azulen übergeführt wird. In beiden Fällen dürfte das überschüssige Alkali (Cyclopentadien-Natrium bzw. Alkoholat) den Ablauf der letzten Reaktionsstufe, der intramolekularen Fulvenkondensation, bewirken. Besonders nach dem ersten Verfahren kann das trisubstituierte Azulen auch in größeren Mengen leicht dargestellt werden.

Während sich bei der Zugabe von 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat zu einer Lösung von Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran die Reaktionslösung sofort tief violett färbt und diese Farbe bis zum Ende der Reaktion beibehält, verschwindet bei der umgekehrten Vereinigung der Komponenten, d.h. beim Eintropfen einer Lösung von Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran in eine Suspension des Pyryliumsalzes in dem gleichen Lösungsmittel bei −15° die zunächst ebenfalls auftretende Violettfärbung, um im Verlauf von einigen Sekunden eine blaue, dann grüne und später gelbrote Farbe anzunehmen und schließlich wieder nahezu farblos zu werden. Dieser *Farbwechsel* wiederholt sich bei jeder Zugabe der metallorganischen Verbindung, bis beide Komponenten im äquimolaren Verhältnis vereinigt sind. Ein weiterer Zusatz von Cyclopentadien-Natrium führt dann zu einer bleibenden Violettfärbung, die auf das in Gegenwart von überschüssigem Alkali sich bildende Azulen zurückzuführen ist. Die Isolierung der zunächst entstehenden farbigen, offenbar instabilen Zwischenprodukte gelang bisher nicht.

Bei dem durch Umsatz von Cyclopentadien-Natrium mit 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat im Verhältnis 1:1 bei −15° erhaltenen fast *farblosen Öl* dürfte es sich um eine oder auch ein Gemisch der erwarteten isomeren Zwischenverbindungen III, IV, V bzw. VI (R = CH_3) handeln. Mit Kalium-tert.-butylat läßt es sich zum Teil in das 4.6.8-Trimethyl-azulen überführen. Sowohl das Öl selbst als auch ein daraus durch vorsichtige katalytische Hydrierung gewonnenes Produkt liefern 2.4-Dinitro-phenylhydrazone, deren Konstitution noch nicht sichergestellt werden konnte.

Einen ähnlichen Reaktionsablauf, wie wir ihn für die hier beschriebene Azulenbildung annehmen, vermuten auch K. DIMROTH und Mitarbeiter[7] bei der von ihnen aufgefundenen Synthese von 2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol aus 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalzen und Nitromethan.

---

[7] K. DIMROTH, G. NEUBAUER, H. MÖLLENKAMP und G. OOSTERLOO, Chem. Ber. **90**, 1668 (1957).

Wir prüften auch andere Cyclopentadien-Metallverbindungen sowie das 2.4.6-Trimethyl-pyryliumfluoborat auf ihre Brauchbarkeit für die Azulensynthese. Dabei zeigte es sich, daß die Azulenausbeuten bei Umsetzung der *Lithium*- oder der GRIGNARD-Verbindung[8] des Cyclopentadiens mit dem Pyryliumsalz stark sinken und bei Einsatz von Cyclopentadien-*Kalium*[9] infolge seiner Schwerlöslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln überhaupt keine Azulenbildung stattfindet. Die Reaktion von Cyclopendatien-Natrium mit 2.4.6-Trimethyl-pyryliumfluoborat führte überraschenderweise ebenfalls nur zu geringen Azulenausbeuten.

ANWENDUNGSBEREICH DER SYNTHESE

Bei der Umsetzung einer Reihe von Pyryliumsalzen mit Cyclopentadien-Natrium stellten wir fest, daß zahlreiche neue Azulene auf diesem Wege dargestellt werden können, insbesondere solche, die im 7-Ring in 4-, 6- und 8-Stellung substituiert sind.

So erhielten wir bei der Reaktion von 2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-pyryliumperchlorat sowie von 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat[10] — beide Salze sind aus 2.6-Dimethylpyron-(4)[11] leicht zugänglich — mit Cyclopentadien-Natrium das *4.8-Dimethyl-6-tert.-butyl-azulen* und das *4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen* in Ausbeuten von nahezu 90% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Pyryliumsalz.

Der Grund für die im Vergleich zur Synthese des 4.6.8-Trimethyl-azulens bedeutend höheren Ausbeuten dürfte darin zu suchen sein, daß bei beiden Pyryliumsalzen ein Angriff des Cyclopentadienyl-Anions in 4-Stellung, der zu Zwischenprodukten der Konstitution IV führen würde, die zur Azulenbildung nicht mehr befähigt sind, durch die raumerfüllende tert.-Butyl- bzw. Phenyl-Gruppe verhindert wird, während eine solche Nebenreaktion beim 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat durchaus möglich erscheint.

Auch Alkoxy-pyryliumsalze wie das 2.6-Dimethyl-4-methoxy- oder -äthoxy-pyryliumperchlorat[12,13], die ebenfalls aus 2.6-Dimethyl-pyron-(4) in einfacher Weise dargestellt werden können, setzen sich glatt mit Cyclopentadien-Natrium um, und man gelangt zu den entsprechenden *4.8-Dimethyl-6-alkoxy-azulenen*. Diese intensiv roten Verbindungen lassen sich durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in guter Ausbeute in das ebenfalls rote 4.8-Dimethyl-*6-hydroxy*-azulen überführen. Im Gegensatz zu dem von A. G. ANDERSON JR. und J. A. NELSON[14] dargestellten unbeständigen 4-Hydroxy-azulen ist die von uns erhaltene Verbindung recht stabil und sowohl in Mineralsäure als auch in 2*n* Natronlauge leicht löslich. Das IR-Spektrum des Hydroxy-azulens zeigt eine Hydroxyl-Bande bei 2.90 μ; eine Carbonyl-Bande ist nicht zu erkennen. Man

[8] CH. COURTOT, Ann. Chimie (9) **4**, 58 (1915).
[9] J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 68 (1901).
[10] A. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 208 (1911).
[11] F. ARNDT, B. EISTERT, H. SCHOLZ und E. ARON, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2373 (1936).
[12] A. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2337 (1910).
[13] H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING und E. PFEIL, J. prakt. Chem. **147**, 257 (1937).
[14] A. G. ANDERSON JR. und J. A. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 232 (1951).

muß daraus schließen, daß die Verbindung ausschließlich in der Enolform vorliegt, also ein echtes Azulen darstellt.

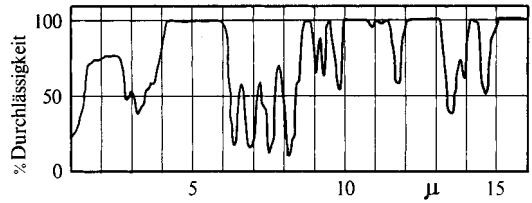


Abbildung 1. IR-Spektrum *) des 4.8-Dimethyl-6-hydroxy-azulens
Das Spektrum wurde mit einem BECKMAN-Spektralphotometer Modell IR 4 aufgenommen.

Weniger erfolgreich verliefen bisher Umsetzungen von Cyclopentadien-Natrium mit solchen Pyryliumsalzen, die in 2- bzw. 6-Stellung Arylreste besitzen. Während wir das 2.4-Diphenyl-6-methyl-pyryliumperchlorat[5] noch mit einer Ausbeute von 25% d. Th. in das 4.6-Diphenyl-8-methyl-azulen überführen konnten, führte die Reaktion von Cyclopentadien-Natrium mit 2.4.6-Triphenyl-pyryliumperchlorat[15] nicht zu dem gewünschten 4.6.8-Triphenyl-azulen. In der Annahme, daß in diesen Fällen sterische Effekte die Azulenbildung erschweren bzw. gar verhindern, setzten wir das 2.6-Distyryl-4-phenyl-pyryliumperchlorat[16] mit der Natriumverbindung des Cyclopentadiens um, ohne jedoch ein Azulen zu erhalten. Man muß daraus schließen, daß nicht allein sterische Gründe für das Versagen der Synthese bei in 2- und 6-Stellung arylierten Pyryliumsalzen verantwortlich sind. Vermutlich wichtiger ist die gegenüber alkylierten Pyryliumsalzen erhöhte Stabilität der aromatisch substituierten Vertreter dieser Verbindungsklasse, deren Pseudobasen selbst gegenüber siedendem Alkali beständig sind und nicht, wie es für die Azulenbildung notwendig ist, unter Aufspaltung des Pyranringes reagieren[17].

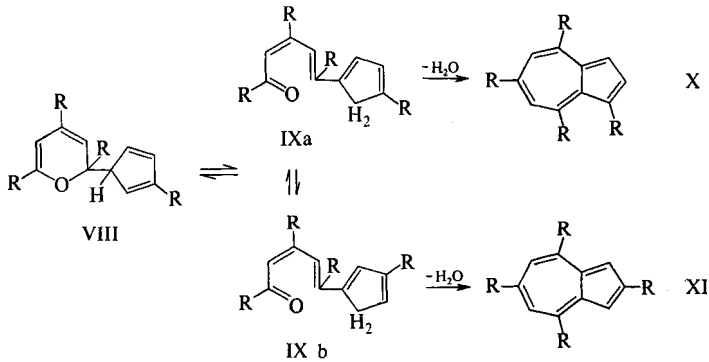
Ebenfalls erfolglos verliefen Versuche zur Darstellung von Azulenen durch Umsetzung von Cyclopentadien-Natrium mit in 2- oder 6-Stellung unsubstituierten Pyryliumsalzen, wie z.B. mit dem aus 2-Phenyl-pyron-(4)[18] nach der Methode von A. BAEYER[12] gewonnenen 2-Phenyl-4-methoxy-pyryliumperchlorat oder dem in gleicher Weise aus Pyron-(4)[19] erhaltenen 4-Methoxy-pyryliumperchlorat. Auch das unsubstituierte Pyryliumperchlorat[20] liefert mit Cyclopentadien-Natrium nicht das Azulen. Die Ursache für das Ausbleiben der Azulenbildung in diesen Fällen konnte bisher nicht geklärt werden.

*) Das Original-IR-Spektrum erscheint in der DMS-Kartei.

15) R. WIZINGER, S. LOSINGER und P. ULRICH, Helv. chim. Acta **39**, 5 (1956).
16) R. WIZINGER und K. WAGNER, Helv. chim. Acta **34**, 2290 (1951).
17) W. DILTHEY, J. prakt. Chem. **94**, 53 (1916).
18) W. BORSCHE und W. PETER, Liebigs Ann. Chem. **453**, 148 (1927).
19) R. WILLSTÄTTER und R. PUMMERER, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1461 (1905).
20) F. KLAGES und H. TRÄGER, Chem. Ber. **86**, 1327 (1953).

Wie erwartet, führt die Reaktion von solchen trisubstituierten Pyryliumsalzen, die mit Cyclopentadien-Natrium im 7-Ring substituierte Azulene liefern, mit den Natriumverbindungen substituierter Cyclopentadiene zu im 5- und 7-Ring substituierten Azulenen. Infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit substituierter Cyclopentadien-Natriumverbindungen[21] verläuft die Azulenbildung jedoch träger und mit geringeren Ausbeuten.

Bei dem aus *Methyl*-cyclopentadien-Natrium und 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat erhaltenen Tetramethylazulen war die *Stellung der Methylgruppe im 5-Ring* zunächst ungewiß. Auf Grund der Beobachtung[21], daß in Monoalkyl-cyclopentadienen der zweite Substituent in β-Stellung zum ersten an den 5-Ring tritt, sollte das im Sinne des S. 141 diskutierten Syntheseverlaufs vermutlich zunächst entstehende Pyranderivat die Konstitution VIII besitzen. Das daraus durch Aufspaltung des Pyranringes entstehende Keton kann formal zwei zur Kondensation befähigte tautomere Formen (IXa und IXb) ausbilden und daher sowohl zu einem Azulen mit der Methylgruppe in 1- als auch in 2-Stellung (X bzw. XI) führen.



Eine Entscheidung über die Stellung der Methylgruppe am 5-Ring konnte durch das Absorptionsspektrum (Abb. 2) herbeigeführt werden. Danach war bei der Umsetzung ausschließlich das symmetrische *2.4.6.8-Tetramethyl-azulen* (XI, R = CH_3) entstanden. Im Gegensatz dazu erhält man bei der Synthese von Azulenen aus monosubstituierten Cyclopentadienen und dem ZINCKE-Aldehyd stets 1-Alkyl-azulene[1].

ABSORPTIONSSPEKTREN DER NEUEN AZULENE

Die Absorptionsspektren des 4.6.8-Trimethyl-, 4.8-Dimethyl-6-tert.-butyl- sowie des 2.4.6.8-Tetramethyl-azulens im sichtbaren Gebiet (Abb. 2) entsprechen der PLATT-

[21] Dissertation H. DOHM, Univ. Marburg/Lahn 1958.

NERschen Regel[22], die für in 4-, 6- und 8-Stellung alkylierte Azulene eine durchschnittliche hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima um 45 mμ und für in 2-, 4-, 6- und 8-Stellung alkylierte Azulene eine solche von durchschnittlich 60 mμ gegenüber denen des unsubstituierten Azulens fordert.

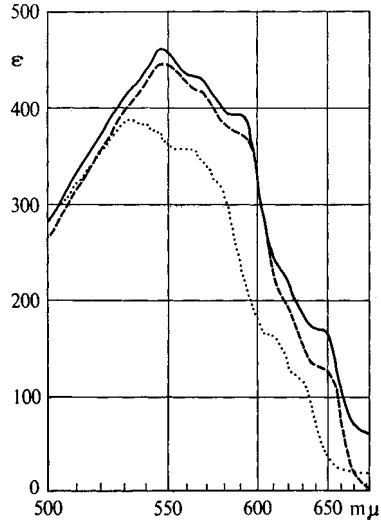


Abbildung 2
Absorptionsspektren[21a] von
——— 4.6.8-Trimethyl-azulen
------ 4.8-Dimethyl-6-tert.-butyl-azulen
····· 2.4.6.8-Tetramethyl-azulen

Vom 4.8-Dimethyl-6-phenyl- und vom 4.6-Diphenyl-8-methyl-azulen war eine von der PLATTNERschen Regel abweichende Lichtabsorption zu erwarten. Wie K. HAFNER und H. WELDES[23] zeigen konnten, besitzt die Phenylgruppe in 4- bzw. 8-Stellung des Azulensystems keinen Einfluß auf die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet, während die Phenylgruppe in 6-Stellung, wie E. D. BERGMANN und R. IKAN[24] beobachteten, eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber denen des unsubstituierten Azulens bewirkt, ganz im Gegensatz zur hypsochromen Wirkung von Alkylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung.

In Übereinstimmung mit diesen Befunden ist das Hauptmaximum des 4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulens im sichtbaren Gebiet (Abb. 3) auch nur um den für eine Methylgruppe in 4- oder 8-Stellung zu erwartenden Betrag (etwa 15 mμ) nach kürzeren

21a) Die Spektren wurden in n-Hexan mit dem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 gemessen. Die Lage der Absorptionsmaxima sowie deren Extinktionen werden im experimentellen Teil angegeben.

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

23) K. HAFNER und H. WELDES, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957); vgl. auch H. POMMER und K.-D. MÖHLE, Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **291/63**, 23 (1958); E. D. BERGMANN und R. IKAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3135 (1958).

24) E. D. BERGMANN und R. IKAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1482 (1956).

Wellen verschoben. Der hypsochrome Einfluß der zweiten Methylgruppe wird durch die bathochrome Wirkung des Phenylrestes in 6-Stellung kompensiert.

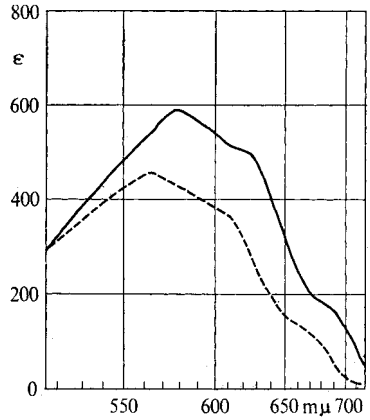


Abbildung 3

Absorptionsspektren[21a] von
------ 4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen
——— 4.6-Diphenyl-8-methyl-azulen

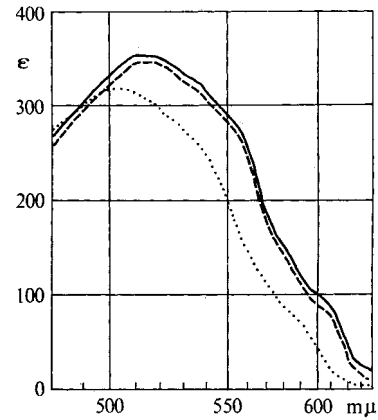


Abbildung 4

Absorptionsspektren[21a] von
------ 4.8-Dimethyl-6-methoxy-azulen
——— 4.8-Dimethyl-6-äthoxy-azulen
····· 4.8-Dimethyl-6-hydroxy-azulen

Das Hauptmaximum des 4.6-Diphenyl-8-methyl-azulens im sichtbaren Gebiet (Abb. 3) weist gegenüber dem entsprechenden Maximum des unsubstituierten Azulens fast keine Verschiebung auf, da der hypsochrome Einfluß der Methylgruppe in 8-Stellung durch die bathochrome Wirkung der Phenylgruppe in 6-Stellung nahezu aufgehoben wird und der Phenylrest in 4-Stellung keinen Einfluß auf die Lichtabsorption ausübt.

Wie die Spektren der 6-Alkoxy-4.8-dimethyl-azulene (Abb. 4) zeigen, bewirkt die Alkoxygruppe in diesen Azulenen eine deutliche hypsochrome Verschiebung (ca. 30 mμ) der Absorptionsbanden gegenüber denen des unsubstituierten Azulens, die noch durch die beiden Methylgruppen in 4- und 8-Stellung verstärkt wird.

Eine hypsochrome Wirkung von Alkoxygruppen auf die Lichtabsorption des Azulens beobachteten auch D. H. Reid, W. H. Stafford und J. P. Ward[25] bei den von ihnen dargestellten 4-Alkoxy-azulenen.

Das Spektrum des 4.8-Dimethyl-6-hydroxy-azulens (Abb. 4) unterscheidet sich von denen der entsprechenden Alkoxy-azulene nur wenig. Offenbar bewirkt die Hydroxylgruppe in 6-Stellung eine noch stärkere hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima als Alkoxygruppen.

[25] D. H. Reid, W. H. Stafford und J. P. Ward, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1100.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. K. ZIEGLER danken wir sehr herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Bereitstellung von Mitteln und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein H. KAISER gegebenes Stipendium zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. H. FREYSCHLAG danken wir für die Aufnahme des IR-Spektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die Herstellung einer *Lösung von Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran* hat sich folgende Vorschrift[21] bewährt: 69 g (3 g-Atome) *Natrium* werden in etwa 500 ccm siedendem absol. Toluol mit einem Vibromischer (BOPP & REUTHER, Mannheim) fein suspendiert. Nach dem Erkalten der Suspension dekantiert man das Toluol ab, wäscht den Natriumstaub mit absol. Tetrahydrofuran und suspendiert ihn anschließend in 750 ccm absol. Tetrahydrofuran. In die so erhaltene Natriumsuspension werden unter Reinst-Stickstoff und starkem Rühren unter Eiskühlung langsam 198 g (3 Mol) frisch destilliertes *Cyclopentadien* so eingetropft, daß die Temperatur 25–30° nicht überschreitet. Nach beendeter Reaktion erhält man eine schwach rosa gefärbte, etwa 3 molare Lösung von Cyclopentadien-Natrium, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar ist, sich an der Luft jedoch rasch dunkelbraun färbt.

Ganz analog kann man auch eine Lösung von *Cyclopentadien-Lithium* in Tetrahydrofuran aus feinverteiltem Lithium (vorher suspendiert in Paraffinöl) und Cyclopentadien herstellen.

1) *4.6.8-Trimethyl-azulen.* — Das *2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat* stellten wir nach O. DIELS und K. ALDER[5] dar. Nach der von diesen Autoren für die Herstellung kleiner Mengen des Pyryliumsalzes angegebenen Vorschrift lassen sich ohne weiteres auch größere Mengen (etwa 500 g) in einem Ansatz gewinnen, die jedoch vorsichtshalber nicht in staubtrockener Form aufbewahrt, sondern zweckmäßig mit wenig absol. Tetrahydrofuran angeschlämmt gleich weiter umgesetzt werden. Wir verwendeten zumeist das nicht weiter gereinigte Pyryliumsalz. Die Azulenausbeuten erhöhen sich nur wenig bei Einsatz des aus Eisessig mehrmals umkristallisierten Salzes (Schmp. 245–247°). Zudem ist diese Reinigungsoperation für große Mengen ungeeignet, da sich das Perchlorat beim Erhitzen in Eisessig leicht unter Verpuffung zersetzt.

Das *2.4.6-Trimethyl-pyryliumfluoborat* erhielten wir nach der Vorschrift von A. BAEYER und J. PICCARD[10] für das entsprechende Perchlorat, indem wir an Stelle von Perchlorsäure eine Lösung von Borfluorwasserstoffsäure in Eisessig, hergestellt durch Zugabe der äquivalenten Menge Fluorwasserstoff zur Borfluorid-Diessigsäure[26], verwendeten. Schmelzpunkt des Fluoborats 206–208°.

a) *Umsetzung von 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat mit überschüssigem Cyclopentadien-Natrium:* Unter Reinst-Stickstoff und intensivem Rühren trägt man in 300 ccm einer 1.9 *m* Lösung von Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran 60 g (0.27 Mol) 2.4.6-Trimethylpyryliumperchlorat in kleineren Anteilen so ein, daß die Temperatur 45–50° nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 Min. weiter gerührt und anschließend etwa $^2/_3$ des Tetrahydrofurans abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und das ge-

[26] H. MEERWEIN und K. HAFNER, Dissertation K. HAFNER, Univ. Marburg/Lahn 1951.

bildete Azulen mit Petroläther (Sdp. 60—70°) mehrmals extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Dann verdampft man das Lösungsmittel und destilliert den Rückstand, ein tief violettes Öl, im Hochvakuum. Dabei geht nach einem geringen Vorlauf das Azulen zwischen 90 und 100° über und erstarrt in der Vorlage. Aus Äthanol erhält man das *4.6.8-Trimethyl-azulen* in violett-schwarzen Kristallen vom Schmp. 81—82°. Ausbeute 28.5 g (62% d.Th.).

$C_{13}H_{14}$ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.57 H 8.38

Absorptionsmaxima: 649 (172), 588 (397), 565 (435), 547 (463) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Rotbraune glänzende Nädelchen vom Schmp. 173—174° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{17}N_3O_6$ (383.3) Ber. C 59.53 H 4.47 N 10.96 Gef. C 59.23 H 4.47 N 11.04

Nach der beschriebenen Methode wurden auch größere Mengen des 4.6.8-Trimethyl-azulens (bis zu 500 g in einem Ansatz) hergestellt.

Bei der *Darstellung kleinerer Mengen* (bis zu 10 g) empfiehlt sich folgende Aufarbeitungsweise: Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem zuerst farblos übergehenden Tetrahydrofuran geht das 4.6.8-Trimethyl-azulen als violettes Öl über, das bereits im Kühler zu schwarzen Kristallen erstarrt. Mit 3—4 kg Sattdampf läßt sich das gesamte Azulen übertreiben. Das Destillat wird mit Petroläther extrahiert; nach dem Trocknen der vereinigten Petrolätherphasen über $CaCl_2$ destilliert man das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird dann aus Äthanol umkristallisiert.

b) *Umsetzung äquimolarer Mengen von 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat und Cyclopentadien-Natrium:* 22.2 g (0.1 Mol) des Pyryliumsalzes werden unter Reinst-Stickstoff und intensivem Rühren in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert. In diese auf −18° gekühlte Suspension werden 53 ccm einer 1.9 *m* Lösung von Cyclopentadien-Natrium in Tetrahydrofuran so eingetropft, daß die Temperatur −15° nicht übersteigt. An der Eintropfstelle färbt sich die Lösung momentan violett; die Farbe geht über Blau und Grün sofort in Gelbrot über, wenn man mit dem Eintropfen aussetzt. Nach beendeter Zugabe ist die Lösung fast farblos. Sie wird dann mit 250 ccm einer 1 *m* Kalium-tert.-butylat-Lösung in tert.-Butanol versetzt, wobei die Temperatur −10° nicht übersteigen soll. Nach etwa 10 stdg. Rühren, wobei die Reaktionsmischung sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, wird, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Die Ausbeute an *4.6.8-Trimethyl-azulen* beträgt 55—60% d.Th.

Wird die nach dieser Methode zunächst erhaltene fast farblose Reaktionslösung nach Zugabe von Eiswasser mit Äther extrahiert, so erhält man nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Na_2SO_4 und anschließender Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ein schwach gelbliches Öl, das mit Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol 4.6.8-Trimethyl-azulen liefert.

Beim Umsatz von Cyclopentadien-Lithium oder Cyclopentadien-Magnesiumbromid mit 2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat oder von Cyclopentadien-Natrium mit 2.4.6-Trimethyl-pyryliumfluoborat in der unter a) oder b) beschriebenen Weise übersteigen die Ausbeuten an 4.6.8-Trimethyl-azulen 30% d.Th. nicht.

2) *4.8-Dimethyl-6-tert.-butyl-azulen.* — Die Darstellung des *2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-pyryliumperchlorats* erfolgte analog der Vorschrift von A. BAEYER und J. PICCARD[10] für die Synthese des 2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorats durch Umsatz von *2.6-Dimethyl-*

pyron-(4)[11] mit *tert.-Butyl-magnesiumchlorid.* Farblose Prismen vom Schmp. 220—221° (aus Eisessig). Ausbeute 50% der Theorie.

$C_{11}H_{17}ClO_5$ (264.7) Ber. Cl 13.40 Gef. Cl 13.48

10g (0.038 Mol) *2.6-Dimethyl-4-tert.-butyl-pyryliumperchlorat* werden unter Reinst-Stickstoff und starkem Rühren auf einmal in 100ccm einer 1 *m* Lösung von *Cyclopentadien-Natrium* in Tetrahydrofuran eingetragen. Nach 1 stdg. Kochen der violetten Reaktionslösung wird diese mit 100ccm Wasser verdünnt und mit Petroläther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge schüttelt man mit 60-proz. Schwefelsäure aus. Zur Entfernung des überschüssigen Cyclopentadiens wird die Schwefelsäurephase 2mal mit Petroläther ausgezogen, anschließend in Eiswasser gegossen und das wieder ausgeschiedene Azulen in Petroläther aufgenommen. Die Petrolätherphase wird gut gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein blau-violettes Öl, das, mit wenig Äthanol verrührt, in einer Eis-Kochsalzmischung langsam zu Kristallen erstarrt. Aus Äthanol erhält man das *4.8-Dimethyl-6-tert.-butyl-azulen* in violett-schwarzen Kristallen vom Schmp. 33—34°. Ausbeute 6.5g (80% d. Th.)

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Ber. C 90.51 H 9.49 Gef. C 90.51 H 9.29

Absorptionsmaxima: 644 (132), 585 (379), 562 (419), 546 (449) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Rotbraune glänzende Nädelchen vom Schmp. 160—161°.

$C_{22}H_{23}N_3O_6$ (425.4) Ber. N 9.88 Gef. N 9.96

3) *4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen.* — In eine feine Suspension von 5g (0.018 Mol) *2.6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat*[10] in 30ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man unter Reinst-Stickstoff und intensivem Rühren 20ccm einer 2 *m* Lösung von *Cyclopentadien-Natrium* in Tetrahydrofuran einlaufen. Dabei färbt sich die Reaktionslösung sofort unter starker Erwärmung tiefblau. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung, wie bei 2) beschrieben, aufgearbeitet. Nach Sublimation i. Hochvak. erhält man das 4.8-Dimethyl-6-phenyl-azulen in hellblauen Kristallen vom Schmp. 100—101°. Ausbeute 3.6g (87% d.Th.). — Mit Trinitrobenzol bildet dieses Azulen keine Molekülverbindung.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.58 H 7.09

Absorptionsmaxima: 663 (130), 604 (375), 564 (445) mμ (ε).

4) *4.6-Diphenyl-8-methyl-azulen.* — Aus *2.4-Diphenyl-6-methyl-pyryliumperchlorat*[5] und *Cyclopentadien-Natrium* analog 3). Das so erhaltene Azulen wurde zur weiteren Reinigung in Petrolätherlösung an einer Aluminiumoxyd-Säule*) chromatographiert. Blaue, glasartig erstarrte Masse. Ausbeute 25% der Theorie. — Ein Trinitrobenzolat konnte nicht erhalten werden.

$C_{23}H_{18}$ (294.4) Ber. C 93.83 H 6.17 Gef. C 93.49 H 6.16 Mol.-Gew. 298

Absorptionsmaxima: 680 (109), 618 (505), 579 (582) mμ (ε).

5) *4.8-Dimethyl-6-methoxy-azulen.* — Aus *2.6-Dimethyl-4-methoxy-pyryliumperchlorat*[12] und *Cyclopentadien-Natrium* im äquimolaren Verhältnis analog 1 b). Nach Zusatz des Ka-

*) Es wurde das Aluminiumoxyd (alkalifrei, annähernd neutral) Aktivitätsstufe I der Firma M. WOELM, Eschwege, verwendet.

lium-tert.-butylats wird jedoch hier die rote Reaktionslösung 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann, wie unter 2) beschrieben, aufgearbeitet. Rote Nadeln vom Schmp. 100—101° (aus Äthanol). Ausbeute 55% der Theorie.

$C_{13}H_{14}O$ (186.3) Ber. C 83.83 H 7.59 Gef. C 83.34 H 7.80

Absorptionsmaxima: 605 (88), 515 (341) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Dunkelrote Nädelchen vom Schmp. 126—127° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{17}N_3O_7$ (399.4) Ber. N 10.52 Gef. N 10.27

6) *4.8-Dimethyl-4-äthoxy-azulen.* — Aus *2.6-Dimethyl-4-äthoxy-pyryliumperchlorat*[13] und *Cyclopentadien-Natrium* wie unter 5). Rote Kristalle vom Schmp. 88—89° (aus Äthanol). Ausbeute 45% der Theorie.

$C_{14}H_{16}O$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 84.34 H 8.47

Absorptionsmaxima: 605 (100), 515 (350) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Rote Nädelchen vom Schmp. 118—119°.

$C_{20}H_{19}N_3O_7$ (413.4) Ber. C 58.11 H 4.63 N 10.17 Gef. C 58.24 H 4.80 N 10.38

7) *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen.* — 2g (0.011 Mol) *6-Methoxy-4.8-dimethyl-azulen* werden in 40ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* 15 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser nimmt man das Azulen in Äther auf und schüttelt das gebildete Hydroxy-azulen mit 2*n* Natronlauge aus. Die danach noch rot gefärbte Ätherphase enthält nicht umgesetztes Alkoxy-azulen, das durch Eindampfen der Lösung zurückgewonnen werden kann. Die alkalische Phase wird 2mal mit Äther extrahiert und dann mit 2*n* Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene 6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen nimmt man in Äther auf und trocknet über $CaCl_2$. Nach Entfernung des Äthers werden rote Kristalle vom Schmp. 146 bis 148° (aus Methanol/Wasser) erhalten. Ausbeute (nach Abzug des zurückgewonnenen Alkoxy-azulens) 85% der Theorie.

$C_{12}H_{12}O$ (172.2) Ber. C 83.68 H 7.02 O 9.29 Gef. C 83.61 H 6.84 O 9.47

Absorptionsmaximum: 503 (315) mμ (ε).

8) *2.4.6.8-Tetramethyl-azulen.* — Die Lösung von *Methyl-cyclopentadien-Natrium* in Tetrahydrofuran wird aus frisch dest. Methyl-cyclopentadien in der für das Cyclopentadien-Natrium beschriebenen Weise hergestellt.

Die Umsetzung von *2.4.6-Trimethyl-pyryliumperchlorat* mit *Methyl-cyclopentadien-Natrium* erfolgte analog 1b), die Aufarbeitung wie bei 2) beschrieben. Das erhaltene Azulen wird mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat kann das *2.4.6.8-Tetramethyl-azulen* in violetten Nädelchen vom Schmp. 100—101° (aus Äthanol) gewonnen werden. Ausbeute 27% der Theorie.

$C_{14}H_{16}$ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.09 H 9.03

Absorptionsmaxima: 626 (121), 608 (165), 558 (358), 533 (388) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Rote glänzende Nädelchen vom Schmp. 211—212°.

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.57 Gef. C 60.71 H 4.87 N 10.65

Pyryliumperchlorate

4-Methoxy-pyryliumperchlorat. — 5 g (0.05 Mol) *Pyron-(4)*[19] werden mit 7 g (0.05 Mol) *Dimethylsulfat* versetzt und erhitzt, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam braun färbt. Nach 1 stdg. Erhitzen auf etwa 60° wird mit einem Gemisch von 10 ccm 60-proz. *Perchlorsäure*, 30 ccm *Acetanhydrid* und 40 ccm Äther versetzt. Die Lösung erstarrt sofort zu einem Kristallbrei. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 76—77° (aus Eisessig). Ausbeute 8 g (76% d. Th.).

$C_6H_7ClO_6$ (210.6) Ber. Cl 16.84 Gef. Cl 17.08

2-Phenyl-4-methoxy-pyryliumperchlorat. — 3.5 g (0.02 Mol) *2-Phenyl-pyron-(4)*[18] werden mit 3.8 g (0.03 Mol) *Dimethylsulfat* zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrotbraun. Beim Erkalten erstarrt sie zu einem Kristallbrei, der in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst wird. In die noch heiße Lösung tropft man 3 ccm 60-proz. *Perchlorsäure* ein. Nach dem Erkalten wird mit 20 ccm Äthanol verdünnt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Fast farblose Nädelchen vom Schmp. 147—148° (aus Eisessig). Ausbeute 4.8 g (83% d. Th.).

$C_{12}H_{11}ClO_6$ (286.7) Ber. Cl 12.37 Gef. Cl 12.66

ÜBER *N*-OXYDE DER PYRIDINREIHE

von WILHELM MATHES und WALTER SAUERMILCH

Diese Arbeit widmen wir unserem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Karl Ziegler, zum 60. Geburtstag

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der DR. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen am Rhein

Eingegangen am 22. September 1958

Es wird über die Darstellung von Bis-pyridyl-glykol-bis-*N*-oxyden und deren CRIEGEE-Spaltung zu Pyridin-aldehyd-*N*-oxyden berichtet. Die Pyridin-aldehyd-*N*-oxyde bilden Cyanhydrine und in der α-Reihe auch Pyridoine. Das orangegelbe Pyridoin-*N*-Oxyd XI ist phototrop.

Kürzlich haben D. JERCHEL und J. HEIDER[1] mitgeteilt, daß die Oxydation von Methyl-pyridin-*N*-oxyden mit Selendioxyd je nach Lösungsmittel und je nach der Stellung der Methylgruppen zu Pyridin-aldehyd- oder Pyridin-carbonsäure-*N*-oxyden führt. Nach dieser Arbeitsweise wurden Pyridin-aldehyd-(2)-, 5-Methyl-pyridin-aldehyd-(2)- sowie Pyridin-dialdehyd-(2.6)-*N*-oxyd, nicht aber Pyridin-aldehyd-(3)- und Pyridin-aldehyd-(4)-*N*-oxyd gewonnen.

---

[1] D. JERCHEL und J. HEIDER, Liebigs Ann. Chem. **613**, 153 (1958).