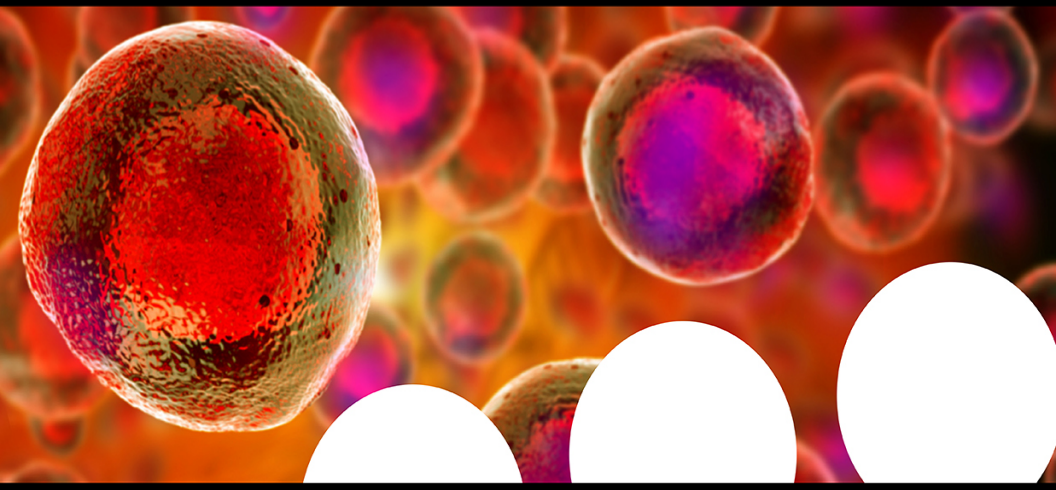
WILEY-VCH

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, IV*

AZULEN-ALDEHYDE UND -KETONE

von KLAUS HAFNER und CLAUS BERNHARD**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Eingegangen am 16. Februar 1959

Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) und -ketone-(1 bzw. 3) lassen sich nach dem VILSMEIER-Verfahren in einfacher Weise darstellen. In ihrer Reaktionsfähigkeit stehen die so erhaltenen Azulenaldehyde zwischen den aromatischen Aldehyden und den Carbonylverbindungen anderer quasi-aromatischer Systeme. Es wird die Kondensation der Aldehyde mit CH-aciden Verbindungen sowie ihre Reduktion zu den entsprechenden Carbinolen und den 1- bzw. 3-Methyl-azulenen beschrieben. Die ausgeprägte Basizität der Aldehyde erlaubt die Darstellung von Salzen. Das spektroskopische Verhalten der neuen Azulenderivate wird diskutiert.

Unter den zahlreichen, bereits bekannten Azulenderivaten kommt den Azulen-aldehyden-(1 bzw. 3) und -ketonen-(1 bzw. 3) ein besonderes Interesse zu, da sie sich als geeignete Ausgangsstoffe für eine Reihe bisher nicht zugänglicher Azulenverbindungen sowie für die Synthese neuartiger Ringsysteme erwiesen[1,2].

Vor einiger Zeit berichteten W. TREIBS und Mitarbeiter[3] sowie K. HAFNER und C. BERNHARD[4] in kurzen Mitteilungen über eine von beiden Arbeitskreisen gleichzeitig und unabhängig von einander aufgefundene einfache Synthese von Azulen-aldehyden-(1 bzw. 3) nach dem Verfahren von A. VILSMEIER und A. HAACK[5]. Während W. TREIBS und Mitarbeiter[3] zunächst die Umsetzung des aus *N*-Methyl-formanilid oder Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid gebildeten „VILSMEIER-Komplexes" mit Azulenen in einem indifferenten Lösungsmittel beschrieben, konnten wir zeigen, daß die Reaktion bei Verwendung des ohnehin für die Umsetzung benötigten Dimethylformamids als Lösungsmittel wesentlich glatter verläuft und zu besseren, nahezu quantitativen Aldehydausbeuten führt[4].

---

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

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

1) K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 (1958), und zwar S. 422–424.

2) K. HAFNER und J. SCHNEIDER, Angew. Chem. **70**, 702 (1958); Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959).

3) W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, Naturwissenschaften **44**, 352 (1957).

4) K. HAFNER und C. BERNHARD, Angew. Chem. **69**, 533 (1957); Dtsch. Bundes-Pat., Anmeldung St 12738 IV b/12 O vom 5. 7. 1957.

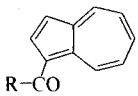
5) A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 121 (1927).

Hafner, Klaus: Zur Kenntnis der Azulene, IV: Azulen-aldehyde und -ketone
aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 625, Jahrgang 1959, Nr. 1
Copyright © 1959 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

In einer kürzlich erschienenen Publikation berichteten W. TREIBS und Mitarbeiter[6] über die Darstellung zahlreicher Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) nach der von uns bereits ausführlich beschriebenen Arbeitsweise[7].

Wir möchten daher im folgenden nur noch die Ergebnisse unserer Untersuchung[8] über Azulen-aldehyde und -ketone mitteilen, die über die Veröffentlichung von W. TREIBS und Mitarbeitern[6] hinausgehen bzw. mit dieser nicht in Einklang stehen.

Die Darstellung der von uns erhaltenen Aldehyde des Azulens, 1-Methyl-azulens, Guajazulens und 4.6.8-Trimethyl-azulens sowie die des Azulen-dialdehyds-(1.3) und der Azulenketone I—IV, die wir aus den entsprechenden *N.N*-disubstituierten Säureamiden und Azulen

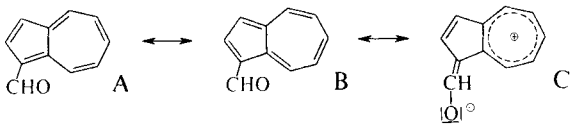


I: R = CH_3 III: R = $(CH_2)_6$– $COOC_2H_5$
II: R = C_6H_5 IV: R = $(CH_2)_{10}$–CH_3

in Gegenwart von Phosphoroxychlorid herstellen konnten, wird im experimentellen Teil beschrieben. Über die Totalsynthese des Lactaroviolins [4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-aldehyd-(1)] und anderer, natürlich vorkommender Azulene werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

REAKTIONEN DER AZULENALDEHYDE

Die von uns dargestellten, recht stabilen und mit Ausnahme des flüssigen Azulenaldehyds-(1) gut kristallisierten, violetten bis tiefroten Aldehyde nehmen eine Mittelstellung zwischen den aromatischen Aldehyden und den Carbonylverbindungen anderer quasi-aromatischer Systeme ein. Sie verhalten sich einerseits wie echte Carbonylverbindungen im Sinne der beiden klassischen kovalenten Strukturen A und B, andererseits wie die Tropone gemäß der polaren Struktur C:



Mit Carbonylreagenzien liefern sie leicht die entsprechenden Derivate, wie z.B. Semicarbazone und Oxime. Aus letzteren kann man sehr einfach durch Wasserabspaltung Nitrile erhalten, von denen wir das 1-Cyan-azulen und das 1-Cyan-4.6.8-trimethyl-azulen darstellten[9].

Während wir die Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) mit CH-aciden Verbindungen kondensieren und auch zu den entsprechenden Carbinolen und Methylderivaten reduzieren konnten, gelang es uns nicht, mit ihnen die CANNIZZARO-Reaktion und Benzoin-

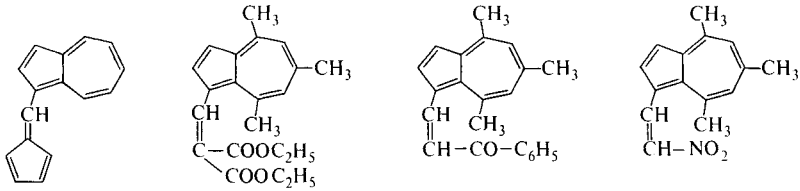
[6] W. TREIBS, H.-J. NEUPERT und J. HIEBSCH, Chem. Ber. **92**, 141 (1959).
[7] vgl. Zit. [1], dort S. 429.
[8] siehe auch Zit. [1].
[9] W. SENF, Diplomarbeit Univ. Marburg/Lahn 1958.

Kondensation durchzuführen oder sie zu den Carbonsäuren zu oxydieren. Die ausgeprägte Basizität dieser Aldehyde, welche die der Azulenkohlenwasserstoffe übertrifft, deutet auf ihre nahe Beziehung zu den Troponen hin.

KONDENSATIONEN

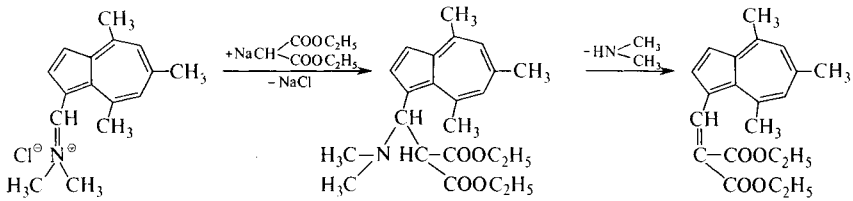
Die Kondensation der Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) mit Verbindungen, die eine aktivierte Methylengruppe enthalten, führt in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel zu in 1- bzw. 3-Stellung substituierten, α.β-ungesättigten Azulenderivaten.

Aus Azulen-aldehyd-(1) und Cyclopentadien erhielten wir so das nicht sehr stabile Fulven V. Als wesentlich beständiger erwies sich das entsprechende Fulven des 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyds-(1). Auch die Kondensationsprodukte VI—VIII dieses Aldehyds mit Malonester, Acetophenon und Nitromethan, von denen VII und VIII als Vinyloge dem 1-Benzoyl- und dem 1-Nitro-4.6.8-trimethyl-azulen in Farbe und chemischem Verhalten weitgehend gleichen, sind auf diese Weise leicht zugänglich.



V VI VII VIII

Zu den gleichen Azulenderivaten gelangt man auch durch Umsetzen des Imoniumsalzes IX, das als Zwischenprodukt bei der Herstellung des 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyds-(1) erhalten wird[1], mit den Natriumsalzen der CH-aciden Verbindungen. Wir erhielten VI auf folgendem Wege:



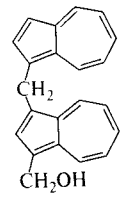
IX X VI

Der hierbei zunächst entstehende β-Dimethylamino-dicarbonsäureester X spaltet bereits bei Zimmertemperatur Dimethylamin ab und geht in VI über.

REDUKTIONEN

Durch die Reduktion der Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) mit Lithiumaluminiumhydrid gelangten wir zu neuen, sehr reaktionsfähigen Azulenderivaten, den 1- bzw. 3-Hydroxymethyl-azulenen, von denen wir das 1-Hydroxymethyl-azulen und 1-

Hydroxymethyl-4.6.8-trimethyl-azulen in glatter Reaktion und mit nahezu quantitativer Ausbeute darstellen konnten. Ganz entsprechend führt die Umsetzung der Aldehyde mit GRIGNARD-Verbindungen zu sek. Carbinolen, z. B. die Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) zum 1-[α-Hydroxyäthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. In Abwesenheit von Säuren sind diese blauen bzw. blauvioletten, gut kristallisierten Verbindungen recht stabil. In Gegenwart von Säuren tritt jedoch sehr rasch eine Kondensation ein unter Bildung von Di-[azulyl-(1)]-methan-Derivaten vom Typ XI, die sich ihrerseits leicht in höhermolekulare Produkte umwandeln.



XI

Es ist unverständlich, daß W. TREIBS und Mitarbeitern[6] die Darstellung von 1-Hydroxymethyl-azulenen auf diesem Wege nicht gelang, zumal wir die Eigenschaften dieser Verbindungen bereits mitgeteilt hatten[1]. Vermutlich übersahen diese Autoren, daß es sich bei diesen Verbindungen um Azulenderivate handelt, die gegenüber Säuren instabil sind. Es ist selbstverständlich, daß die Isolierung derartiger Carbinole aus dem zunächst entstehenden Komplex bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Säuren nicht gelingt, sondern nur unter sehr milden Bedingungen (Hydrolyse mit Ammoniumchlorid-Lösung).

Die glatt verlaufende Reduktion der Azulen-aldehyde-(1) mit $LiAlH_4$ wurde von uns bereits häufig wegen des dabei rasch eintretenden Farbumschlags von Rotviolett nach Blau als Vorlesungsversuch zur Demonstration des Einflusses funktioneller Gruppen auf die Farbe des Azulens ausgenutzt *).

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen die 1-Hydroxymethyl-azulene, die durch Hydroxymethylierung von Azulenen nicht zugänglich sind[10], den *N.N*-Dialkylaminocarbinolen, den Zwischenprodukten der MANNICH-Reaktion[11]. In Analogie zur Aminomethylierung mit Aminocarbinolen gelingt es, mit 1-Hydroxymethyl-azulen den Azulyl-(1)-methyl-Rest in verschiedene nucleophile Verbindungen einzuführen. Wir werden darüber nach Abschluß der noch laufenden Untersuchungen berichten.

Die Reduktion der Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) nach WOLFF-KISHNER in der Variante von HUANG-MINLON[12] führt, wie auch W. TREIBS und Mitarbeiter[6] zeigen konnten, zu 1- oder 3-Methyl-azulenen. Durch die Überführung von Azulen-aldehyd-(1) in das bekannte 1-Methyl-azulen konnte der Eintritt der Aldehyd-Gruppe in die 1- bzw. 3-Stellung des Azulens bei der Formylierung nach VILSMEIER sichergestellt werden.

SALZE DER AZULENALDEHYDE

Wie die Tropone lösen sich auch die Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) in verdünnten Mineralsäuren (4*n*) unter Farbumschlag von Rotviolett nach Gelb. Die sich dabei bildenden Salze, z.B. XIIa, lassen sich u.a. als Perchlorate in reiner Form isolieren.

*) anläßlich von Vorträgen in Leverkusen, Elberfeld und Bonn, 1958

[10] H. ARNOLD und K. PAHLS, Chem. Ber. **89**, 121 (1956); W. SENF, Diplomarbeit Univ. Marburg/Lahn 1958.

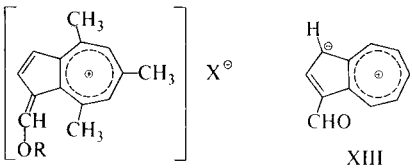
[11] H. HELLMANN und G. OPITZ, Angew. Chem. **68**, 265 (1956).

[12] HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

Auch mit Triäthyloxoniumfluoborat[13] liefern diese Aldehyde entsprechende Salze, z.B. XIIb, die den Charakter von Alkoxy-tropylium-Salzen aufweisen und als deren Vinyloge aufgefaßt werden können. Beim Auflösen in Wasser werden die Salze unter Rückbildung der Azulenaldehyde-(1 bzw. 3) hydrolysiert.

Besonders die leicht eintretende Hydrolyse von XIIb zum 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) zeigt, daß die Anlagerung eines Protons oder Alkyl-Kations beim Übergang dieser Aldehyde in ihre Salze am Carbonylsauerstoff stattfindet und nicht am C-Atom 3, wie es im Falle der Anlagerung an die ebenfalls denkbare Betainstruktur XIII möglich wäre. Die Hydrolyse des sich dabei bildenden Salzes müßte zu einem 1-Alkyl-azulen-aldehyd-(3) führen. Ein solches Reaktionsprodukt konnten wir jedoch in keinem Falle isolieren.

Einen weiteren Beweis für die Struktur XII der Aldehyd-Salze liefert das IR-Spektrum. Dieses weist die Valenzschwingungsbande der Carbonylgruppe, die bei diesen Aldehyden — wie im Falle der Tropone — gegenüber derjenigen aromatischer Aldehyde eine sehr niedrige Frequenz besitzt ($\nu_{CO} = 1634\,cm^{-1}$)*) nicht mehr auf.



XII XIII

a : R = H $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}, HSO_4^{\ominus}, ClO_4^{\ominus}$
b : R = C_2H_5 $X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$

Ein unerwartetes Verhalten zeigen die beschriebenen Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) beim Erwärmen in halbkonzentrierter Salzsäure auf 80—100°. Die sich dabei zunächst bildenden Salze vom Typ XII werden verhältnismäßig rasch unter Bildung des entsprechenden Azulens und Ameisensäure gespalten.

Eine ähnlich leichte Eliminierung der Formylgruppe, die in ihrem Mechanismus der sauren Verseifung der Carbonsäureamide gleichen dürfte, ist unseres Wissens bis jetzt nur bei den Pyrrolaldehyden bekannt[14].

ABSORPTIONSSPEKTREN

Ein Vergleich der Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet der bekannten, in 1- oder 3-Stellung substituierten Azulene zeigt, daß Substituenten erster Ordnung in diesen Positionen eine Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber denen des unsubstituierten Azulens nach längeren Wellen verursachen, d.h. bathochrom wirken, und Substituenten zweiter Ordnung die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen verschieben, d.h. hypsochrom wirken.

Der danach zu erwartende hypsochrome Effekt der Formylgruppe findet in den Spektren der Azulen-aldehyde-(1 bzw. 3) seine Bestätigung. Die Aldehyde zeigen, im

*) für 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)

13) H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] **154**, 83 (1940).

14) H. FISCHER und K. SMEYKAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 544 (1924).

sichtbaren Gebiet, sofern sie keinen oder nur einen weiteren Substituenten aufweisen, mehrere ausgeprägte Banden. Die mehrfach alkylierten Aldehyde dagegen lassen, wie auch die ihnen zugrunde liegenden Azulene, nur ein deutliches Maximum erkennen.

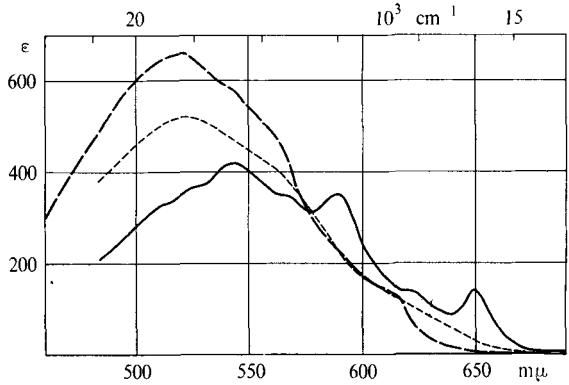


Abbildung 1. Absorptionsspektren[15] im sichtbaren Gebiet
——— Azulen-aldehyd-(1) in n-Hexan ------- Azulen-aldehyd-(1) in Äthanol
— — — 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) in n-Hexan

Während das Hauptmaximum des Azulen-aldehyds-(1) (Abb. 1) sowie des 1-Methyl-azulen-aldehyds-(3) gegenüber dem des unsubstituierten Azulens bzw. 1-Methylazulens um ca. 38 mμ nach kürzeren Wellen verschoben ist, beträgt die durchschnittliche hypsochrome Verschiebung bei den im 7-Ring alkylierten Azulen-aldehyden-(1) nur etwa 30 mμ bei einer gegenüber dem Azulen-aldehyd-(1) erhöhten Extinktion der Hauptmaxima.

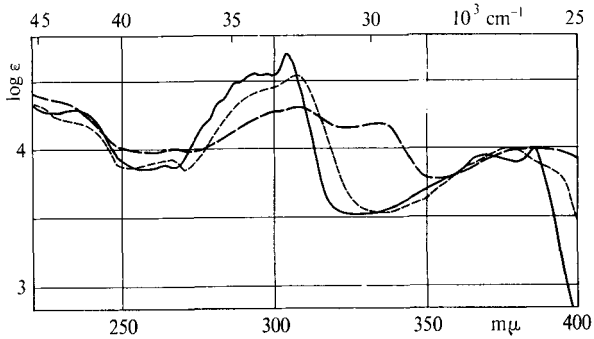


Abbildung 2. UV-Spektrum[15] von Azulen-aldehyd-(1)
——— in n-Hexan ------- in Äthanol — — — in Äthanol/Schwefelsäure (9:1)

[15] Die Spektren wurden mit dem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 gemessen. Die Lagen der Absorptionsmaxima sowie deren Extinktionen werden für alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen im experimentellen Teil angegeben.

Das beim Übergang vom unpolaren n-Hexan zum polaren Äthanol als Lösungsmittel beobachtete Verschwinden der Feinstruktur im visuellen Spektrum des Azulenaldehyds-(1) und die damit verbundene hypsochrome Verschiebung des Maximums um ca. 20 mμ unter gleichzeitiger Erhöhung der Extinktion sowie der nur geringfügige Unterschied der UV-Spektren dieses Aldehyds (Abb. 2) in n-Hexan und Äthanol, von denen das seines Salzes mit Schwefelsäure ebenfalls nur wenig abweicht, sprechen nach E. HEILBRONNER und R. W. SCHMID[16], die die gleichen Beobachtungen bei ihren Untersuchungen über das Lactaroviolin machten, für eine polare Struktur der Aldehyde im Sinne der Grenzform C (s. S. 109).

Auch die 1-ständigen Acylgruppen der Azulenketone wirken hypsochrom im sichtbaren Gebiet. Offenbar ist die Größe der Verschiebung (durchschnittlich 35—40 mμ) von der Struktur der Acylreste weitgehend unabhängig. Der hypsochrome Effekt der Cyangruppe in 1- oder 3-Stellung des bicyclischen Systems ist geringer als der der Formylgruppe. Die hypsochrome Verschiebung der Hauptabsorptionsmaxima im visuellen Spektrum der 1-Cyan-azulene beträgt nur etwa 25—30 mμ (Abb. 3).

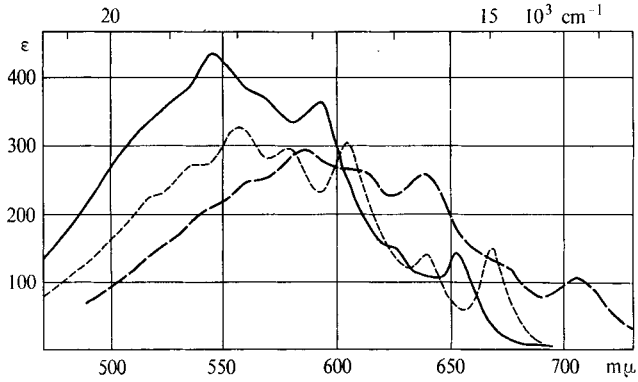


Abbildung 3. Absorptionsspektren[15] in n-Hexan

——— 1-Acetyl-azulen ------- 1-Cyan-azulen — — — 1-Hydroxymethyl-azulen

Die Spektren der 1-Hydroxymethyl-azulene (Abb. 3) im sichtbaren Gebiet lassen eine schwache bathochrome Verschiebung der Hauptmaxima gegenüber denen der entsprechenden, in 1-Stellung unsubstituierten Azulene erkennen, die jedoch wesentlich geringer ist als bei einer Alkylsubstitution in 1-Stellung. Die Spektren der Kondensationsprodukte der Azulen-aldehyde-(1) mit CH-aciden Verbindungen (Abb. 4) unterscheiden sich von den gewohnten Azulenspektren dadurch, daß bei ihnen die

[16] E. HEILBRONNER und R. W. SCHMID, Helv. chim. Acta **37**, 2018 (1954).

üblicherweise im nahen UV liegende, intensive Bande der Azulene bis in das sichtbare Gebiet hineinreicht.

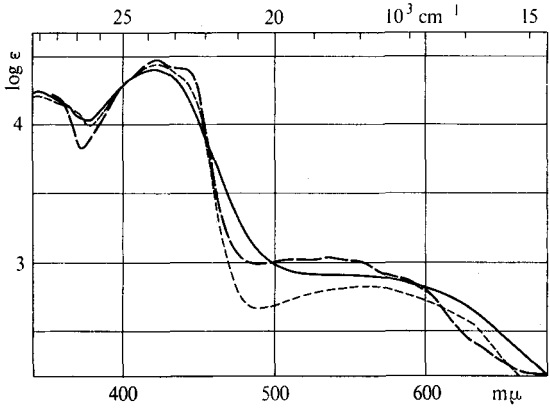
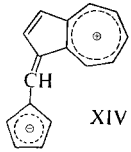


Abbildung 4. Absorptionsspektren[15] in n-Hexan
——— 6-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-fulven
— — — 1-[β-Benzoyl-vinyl]-4.6.8-trimethyl-azulen (VII)
------- 1-[β-Nitro-vinyl]-4.6.8-trimethyl-azulen (VIII)

Diese bathochrome Verschiebung der UV-Banden wird, wie das Spektrum des 6-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-fulvens zeigt, offenbar durch die Verlängerung des konjugierten Systems sowie durch eine Polarisierung des Moleküls im Sinne der Grenzform XIV bewirkt; in gleichem Maße ist sie in den Spektren der Verbindungen VII und VIII zu beobachten. Eine ähnliche, jedoch schwächere bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV-Bande ist auch bereits in den Spektren des 1-Benzoyl- und 1-Nitro-4.6.8-trimethyl-azulens (die daneben wie auch die Spektren ihrer Vinylogen noch je ein Absorptionsmaximum oberhalb 500 mμ aufweisen) zu erkennen.



XIV

Herrn Prof. Dr. 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 C. BERNHARD gewährtes Stipendium zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(mitbearbeitet von W. AUS DER FÜNTEN)

Darstellung der Azulenaldehyde

Azulen-aldehyd-(1) (1-Formyl-azulen). — 43.5 g (0.28 Mol) *Phosphoroxychlorid* werden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß langsam zu 125 ccm frisch destilliertem *Dimethylformamid* gegeben. Unter kräftigem Rühren läßt man diese Mischung langsam in eine Lösung von 32 g (0.25 Mol) *Azulen* in 200 ccm Dimethylformamid eintropfen. Dabei tritt nur

eine geringfügige Wärmetönung auf, die Lösung färbt sich rot, und feine, hellrote Kristalle scheiden sich ab. Nach etwa 15 Min. wird die Reaktionsmischung in ca. 2.5 *l* Eiswasser gegeben. Die klare, rote Lösung macht man alkalisch und extrahiert sie mehrmals mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mehrere Male mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Chloroforms hinterbleibt ein rotviolettes Öl, das an einer Al_2O_3-Säule[16a] mit Äther chromatographiert wird. Es werden 35 g (90% d. Th.) *Azulen-aldehyd-(1)* in Form eines rotvioletten Öles erhalten.

$C_{11}H_8O$ (156.2) Ber. C 84.59 H 5.16 O 10.25 Gef. C 84.11 H 5.40 O 10.40 Mol.-Gew. 162.5

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 234 (4.29), 265 (3.88), 305 (4.68), 370 (3.94), 386 (3.99) mμ (log ε); 542 (419), 589 (351), 649 (141) mμ (ε); in Äthanol: 266 (3.92), 307 (4.53), 377 (3.99) mμ (log ε); 524 (520) mμ (ε); in Äthanol/Schwefelsäure (9:1): 307, 335, 382 mμ.

Semicarbazon: Dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 217° (Zers.; aus Dimethylformamid).

$C_{12}H_{11}N_3O$ (213.2) Ber. C 67.59 H 5.20 N 19.71 Gef. C 67.60 H 5.57 N 19.55

Oxim: Blaugrüne Nadeln vom Schmp. 117—118° (aus Methanol).

$C_{11}H_9NO$ (171.1) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 76.96 H 5.30 N 8.00

1-Methyl-azulen-aldehyd-(3). — Aus *1-Methyl-azulen* analog der Vorschrift für den Azulen-aldehyd-(1). Violettblaue Kristalle vom Schmp. 72—73° (aus Ligroin). Ausbeute 91% der Theorie.

$C_{12}H_{10}O$ (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 O 9.40 Gef. C 84.68 H 5.87 O 9.59

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 536 (337), 556 (378), 571 (414), 600 (338), 624 (325), 661 (122), 691 (114) mμ (ε).

Semicarbazon: Fast schwarze Kristalle vom Schmp. 209—210° (Zers.; aus wäßr. Dimethylformamid).

$C_{13}H_{13}N_3O$ (227.3) Ber. C 68.70 H 5.77 N 18.49 Gef. C 68.81 H 5.86 N 18.58

Guajazulen-aldehyd-(3). — Aus *Guajazulen* analog der Darstellung von Azulen-aldehyd-(1). Violettschwarze Nadeln vom Schmp. 85—86° (aus Ligroin). Ausbeute 97% der Theorie.

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 O 7.07 Gef. C 85.39 H 7.89 O 6.97

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 680 (118), 571 (501) mμ (ε).

Semicarbazon: Grünschwarze Kristalle vom Schmp. 196° (Zers.; aus Äthanol).

$C_{17}H_{21}N_3O$ (283.4) Ber. C 72.05 H 7.47 N 14.83 Gef. C 72.06 H 7.74 N 14.66

4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1). — a) Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* analog der Darstellung von Azulen-aldehyd-(1). Rote Kristalle vom Schmp. 106—107° (aus Ligroin). Ausbeute 99% der Theorie.

$C_{14}H_{14}O$ (198.2) Ber. C 84.81 H 7.12 O 8.07 Gef. C 84.64 H 7.05 O 8.28

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 520 (640), 613 (128) mμ (ε).

16a) Es wurde das Aluminiumoxyd (alkalifrei, annähernd neutral) Aktivitätsstufe I der Firma M. WOELM, Eschwege, verwendet.

Semicarbazon: Blauschwarze Nädelchen vom Schmp. 231—233° (Zers.; aus Dimethylformamid).

$C_{15}H_{17}N_3O$ (255.3) Ber. C 70.56 H 6.71 N 16.46 Gef. C 70.66 H 6.83 N 16.33

Oxim: Violette Prismen vom Schmp. 151—152° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{15}NO$ (213.3) Ber. C 78.84 H 7.09 N 6.57 Gef. C 79.15 H 7.28 N 6.54

b) *Aus 4.6.8-Trimethyl-azulen, Dimethylformamid und Phosphorpentachlorid:* 28 g (0.13 Mol) *Phosphorpentachlorid* trägt man in 130 ccm *Dimethylformamid* ein. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei stark und färbt sich gelb. Beim Abkühlen scheiden sich weiße Kristalle ab. Diese Mischung rührt man unter Feuchtigkeitsausschluß in eine Lösung von 20.0 g (0.12 Mol) *4.6.8-Trimethyl-azulen* in 200 ccm Dimethylformamid ein. Unter schwacher Erwärmung erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer braunroten Kristallmasse, die man nach etwa 30 Min. in 500 ccm Eiswasser löst. Die wäßrige Lösung wird dann alkalisch gemacht, mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge nach mehrmaligem Waschen mit Wasser über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhält man einen festen Rückstand von *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)*, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 106—107° schmilzt. Ausbeute 21.5 g (92% d. Th.).

Azulen-dialdehyd-(1.3) (1.3-Diformyl-azulen). — Zu einer Lösung von 1.28 g *Azulen* in 40 ccm *Dimethylformamid* gibt man langsam unter Eiskühlung 4.5 g *Phosphoroxychlorid* und erwärmt etwa 90 Min. auf 85°. Nach dem Erkalten versetzt man die rote Lösung mit Wasser, macht alkalisch und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge werden mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Der halbfeste Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 1.12 g (61% d. Th.) rote Nadeln vom Schmp. 190°.

$C_{12}H_8O_2$ (184.2) Ber. C 78.24 H 4.38 O 17.38 Gef. C 78.20 H 4.50 O 17.09

Absorptionsmaximum in Benzol: 497 (552) mμ (ε).

Dioxim: Grüne Kristalle vom Schmp. 206° (Zers.; aus Äthanol/Wasser = 2:1).

$C_{12}H_{10}N_2O_2$ (214.2) Ber. C 67.28 H 4.71 N 12.78 Gef. C 66.96 H 4.75 N 12.51

Darstellung des Imoniumsalzes IX

30.0 g (0.17 Mol) *4.6.8-Trimethyl-azulen* löst man in 200 ccm *Dimethylformamid* und gibt dazu unter Eiskühlung 28.5 g (0.18 Mol) *Phosphoroxychlorid.* Dabei färbt sich die Lösung rot. Nach einiger Zeit saugt man die ausgeschiedenen Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht sie 2mal mit wenig Dimethylformamid, anschließend mehrmals mit Benzol und schließlich mit Äther. Man erhält 35.4 g (77% d. Th.) dunkelrote Kristalle, die bei 186—187° unter Zersetzung teilweise schmelzen. Die Ausbeute läßt sich bei Verwendung einer geringeren Lösungsmittelmenge oder aber durch Ausfällen des Salzes aus der Mutterlauge mit Benzol wesentlich erhöhen.

$C_{16}H_{20}ClN$ (261.8) Ber. Cl 13.55 N 5.35 Gef. Cl 13.58 N 5.02

Das Salz ist in Wasser, Äthanol, Eisessig und Formamid leicht löslich.

Darstellung von Azulenketonen

1-Acetyl-azulen (I). — Zu einer Lösung von 1.28 g (0.01 Mol) *Azulen* und 1.7 g (0.02 Mol) *N.N-Dimethyl-acetamid*[17] in 25 ccm absol. Tetrahydrofuran tropft man langsam eine Lösung von 3.1 g (0.02 Mol) *Phosphoroxychlorid* in 5 ccm absol. Tetrahydrofuran. Die Reaktionsmischung wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, macht alkalisch und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Die vereinigten Chloroformauszüge wäscht man mit Wasser, trocknet kurz über Na_2SO_4 und destilliert dann das Chloroform ab. Der Rückstand wird an einer Al_2O_3-Säule[16a] zunächst mit Petroläther (Sdp. 50—70°) zur Abtrennung des nicht umgesetzten Azulens (0.3 g = 23% d. Th.), anschließend das *1-Acetyl-azulen* mit Äther eluiert. Man erhält ein rotviolettes Öl. Ausbeute 1.2 g (70% d. Th.).

$C_{12}H_{10}O$ (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 O 9.40 Gef. C 84.48 H 5.83 O 9.57

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 545 (435), 593 (365), 622 (154), 652 (142) mμ (ε).

Semicarbazon: Dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 218—218.5° (Zers.; aus Dimethylformamid; Lit.[18]: 212—213°).

$C_{13}H_{13}N_3O$ (227.3) Ber. C 68.70 H 5.77 N 18.49 Gef. C 68.66 H 6.17 N 18.21

1-Benzoyl-azulen (II). — Aus *Azulen* und *N.N-Dimethyl-benzamid*[19] analog der Darstellung des 1-Acetyl-azulens. Violettrote Kristalle vom Schmp. 117—118° (aus Ligroin). Ausbeute 21.5% der Theorie.

$C_{17}H_{12}O$ (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 O 6.89 Gef. C 88.15 H 5.36 O 6.55

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 543 (436), 586 (347), 648 (109) mμ (ε).

Oxim: Blaue Nadeln vom Schmp. 156—157° (aus Methanol/Wasser).

$C_{17}H_{13}NO$ (247.3) Ber. C 82.57 H 5.30 N 5.67 Gef. C 82.34 H 5.20 N 5.62

[ω-Carbäthoxy-hexyl]-[azulyl-(1)]-keton (III). — Aus *Azulen*, *N.N-Dimethyl-korksäureäthylester-amid* (dargestellt aus Korksäureäthylesterchlorid[20] und Dimethylamin in Äther; farblose Flüssigkeit, $Sdp._{15}$ 190—191°) und *Phosphoroxychlorid* analog der Darstellung des 1-Acetyl-azulens. Violettes Öl. Ausbeute 80% der Theorie.

$C_{20}H_{24}O_3$ (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74 O 15.37 Gef. C 76.53 H 7.54 O 15.81

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 546 (443), 592 (371), 653 (138) mμ (ε).

Oxim: Hellblaue Nadeln vom Schmp. 63—64° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{20}H_{25}NO_3$ (327.4) Ber. C 73.36 H 7.70 N 4.28 Gef. C 73.80 H 7.56 N 4.32

1-Lauroyl-azulen (IV). — Aus *Azulen*, *N.N-Dimethyl-lauroylamid* (dargestellt aus Lauroylchlorid[21] und Dimethylamin; farblose Flüssigkeit, $Sdp._{15}$ 181—183°) und *Phosphoroxychlorid* analog der Darstellung des 1-Acetyl-azulens. Violette Kristalle vom Schmp. 27—28° (aus Petroläther). Ausbeute 82% der Theorie.

$C_{22}H_{30}O$ (310.5) Ber. C 85.11 H 9.74 O 5.15 Gef. C 85.02 H 9.55 O 5.64

---

17) J. R. RUHOFF und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **59**, 401 (1937).
18) A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON und J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).
19) H. STAUDINGER und N. KON, Liebigs Ann. Chem. **384**, 38 (1911), und zwar S. 114.
20) E. E. BLAISE und A. KOEHLER, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 215 (1910).
21) R. ADAMS und L. H. ULICH, J. Amer. chem. Soc. **42**, 599 (1920).

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 546 (458), 592 (383), 653 (142) mμ (ε).

Oxim: Dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 39–40° (aus Methanol/Wasser).

$C_{22}H_{31}NO$ (325.1) Ber. C 81.18 H 9.60 N 4.30 Gef. C 80.61 H 9.26 N 4.44

Darstellung der Nitrile

1-Cyan-azulen[9]. — Eine Lösung von 1.71 g *Azulen-aldoxim-(1)* in 25 ccm Benzol wird mit 3.06 g frisch dest. *Acetanhydrid* ca. 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dabei schlägt die Farbe von Blau nach Violett um. Danach wird i. Vak. verdampft und der Rückstand an einer Al_2O_3-Säule[16a] mit Essigester chromatographiert. Man erhält das Nitril in violetten Nadeln vom Schmp. 54–55° (aus Äther/Petroläther = 2:1). Ausbeute 75% der Theorie.

$C_{11}H_7N$ (153.2) Ber. C 86.24 H 4.61 N 9.15 Gef. C 86.18 H 4.79 N 9.05

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 520 (226), 538 (268), 556 (326), 579 (295), 604 (303), 639 (139), 668 (148) mμ (ε).

1-Cyan-4.6.8-trimethyl-azulen[9]. — 4.25 g *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldoxim-(1)* werden in 20 ccm frisch dest. *Acetanhydrid* 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Danach versetzt man mit Wasser und extrahiert mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge trocknet man über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Feine, rote Nadeln vom Schmp. 126–126.5°. Ausbeute 2.7 g (70% d. Th.).

$C_{14}H_{13}N$ (195.3) Ber. C 86.12 H 6.71 N 7.17 Gef. C 85.68 H 6.67 N 7.25

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 520 (648), 537 (608), 554 (561), 585 (281), 612 (207) mμ (ε).

Kondensationsprodukte

6-[Azulyl-(1)]-fulven (V). — Zu einer Lösung von 0.25 g *Natrium* in 4 ccm absol. Äthanol gibt man unter Stickstoff 1.56 g (10 mMol) *Azulen-aldehyd-(1)* und 0.8 g (12 mMol) frisch dest. *Cyclopentadien*. Nach etwa 15 Min. erstarrt die Reaktionsmischung, und nach weiteren 12 Stdn. saugt man ab. Man erhält 1.78 g (87% d. Th.) braunschwarze Kristalle, die, aus Äthanol umkristallisiert, bei 108–109° schmelzen. Das Fulven ist an der Luft nicht sehr stabil und geht langsam in schwerlösliche, vermutlich sauerstoffhaltige Verbindungen über. Es konnten daher keine genauen Analysenwerte erhalten werden.

$C_{16}H_{12}$ (204.3) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 92.89 H 5.72

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 419, 580, 604, 631 mμ. Die geringe Stabilität des Fulvens erlaubte nicht die exakte Bestimmung der molaren Extinktionen. Sie entsprechen etwa denen der Maxima des im folgenden beschriebenen Fulvens des 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyds-(1).

6-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-fulven. — 1.98 g (10 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* und 0.8 g (12 mMol) frisch dest. *Cyclopentadien* werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst; dazu wird eine Lösung von 0.25 g *Natrium* in 4 ccm absol. Äthanol gegeben. Es scheiden sich langsam Kristalle ab. Nach etwa 12 Stdn. kühlt man mit Eis/Kochsalz und saugt die Kristalle ab. Aus Äthanol erhält man 2.24 g (91% d. Th.) braunschwarze Kristalle vom Schmp. 125–126°.

$C_{19}H_{18}$ (246.3) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.17 H 7.37

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 343 (4.25), 422 (4.41) mμ (log ε).

4.6.8-Trimethyl-1-[β.β-dicarbäthoxy-vinyl]-azulen (VI). — a) *Aus 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) und Malonsäurediäthylester:* 3.0 g (15 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* werden in 45 ccm Äthanol gelöst und mit 2.7 g (17 mMol) *Malonsäurediäthylester* und 1.3 g *Piperidin* versetzt. Nach etwa 3 Tagen haben sich Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute 3.4 g (66% d. Th.). Die dunkelroten Kristalle (aus Äthanol) schmelzen bei 112–113°.

$C_{21}H_{24}O_4$ (340.4) Ber. C 74.09 H 7.11 O 18.80 Gef. C 74.14 H 7.16 O 18.50

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 400 (4.25), 554 (2.79) mμ (log ε).

b) *Aus dem Imoniumsalz IX und Natriummalonsäurediäthylester:* Zu einer Lösung von 1.4 g *Natriummalonsäurediäthylester* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 1.9 g des *Imoniumsalzes IX.* Dabei färbt sich die Lösung sofort blauviolett. Nach etwa 10 Min. wird mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge trocknet man nach dem Waschen mit Wasser über Na_2SO_4 und entfernt dann den Äther im Vakuum. Als Rückstand verbleiben 3.0 g eines blauvioletten Öls, das bei Zimmertemperatur langsam Dimethylamin abspaltet und dabei in ein kristallisiertes Produkt übergeht. Dieses wird aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 1.5 g (61% d. Th.) dunkelrote Kristalle vom Schmp. 112–113°, die mit der unter a) hergestellten Verbindung identisch sind.

Die Abspaltung des Dimethylamins wird durch Säuren beschleunigt. Löst man das zunächst erhaltene, blauviolette Öl in Äther und schüttelt diese Lösung mit 2*n* Salzsäure, so geht das Öl in der wäßrigen Phase in Lösung. Nach kurzer Zeit kann es jedoch daraus wieder mit Äther ausgeschüttelt werden.

4.6.8-Trimethyl-1-[β.β-dicarboxy-vinyl]-azulen. — 2 g *Dicarbonsäureester VI* werden in 15 ccm einer 10-proz. Lösung von *KOH* in Äthanol 90 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit 2*n* Salzsäure angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man wäscht die Chloroformlösung neutral, trocknet sie kurz über Na_2SO_4 und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Aus Essigester erhält man 1.6 g (95.7% d. Th.) der Dicarbonsäure in dunkelroten Kristallen vom Schmp. 161–162° (Zers.).

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.81 H 5.67 O 22.51 Gef. C 71.56 H 6.01 O 22.21

4.6.8-Trimethyl-1-[β-benzoyl-vinyl]-azulen (VII). — Zu einer Lösung von 3.0 g (15 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* in 45 ccm Äthanol gibt man 2.0 g (17 mMol) *Acetophenon* und eine Lösung von 0.72 g *NaOH* in 2 ccm Wasser. Nach 12 Stdn. scheidet sich beim Abkühlen ein rotes Öl ab, das man nach Zusatz von Wasser und schwachem Ansäuern mit 2*n* Salzsäure in Chloroform aufnimmt. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand an einer Al_2O_3-Säule[16a)] mit Äther chromatographiert. Man erhält ein rotes, zähes Öl, das, aus Petroläther umkristallisiert, dunkelrote Kristalle vom Schmp. 142–144° liefert.

$C_{22}H_{20}O$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.72 O 5.32 Gef. C 88.20 H 6.80 O 5.20

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 422 (4.44), 562 (2.84) mμ (log ε).

4.6.8-Trimethyl-1-benzoyl-azulen. — In eine Lösung von 5.0 g *4.6.8-Trimethyl-azulen* und 5 g frisch dest. *Benzoylchlorid* in 100 ccm Schwefelkohlenstoff werden unter Feuchtigkeitsaus-

schluß und Eiskühlung 10 g *Aluminiumchlorid* portionsweise eingetragen. Die Reaktionsmischung wird 10 Stdn. bei ca. 20° gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Den Rückstand versetzt man mit Eiswasser, äthert mehrmals aus und wäscht die vereinigten Ätherauszüge neutral. Die ätherische Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet. Dann entfernt man den Äther i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an einer Al_2O_3-Säule[16a] zunächst mit Petroläther (zur Abtrennung des nicht umgesetzten 4.6.8-Trimethyl-azulens), dann mit Äther. Neben 1.5 g 4.6.8-Trimethyl-azulen werden 4.25 g (52.8% d. Th.) rote Nadeln der Benzoylverbindung vom Schmp. 113–114° (aus Äthanol) erhalten.

$C_{20}H_{18}O$ (274.3) Ber. C 87.55 H 6.61 O 5.83 Gef. C 87.26 H 6.55 O 5.87

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 393 (3.80), 518 (2.77) mμ (log ε).

4.6.8-Trimethyl-1-[β-nitro-vinyl]-azulen (VIII). — 1.98 g (10 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* werden in 30 ccm Äthanol gelöst und mit 0.67 g (11 mMol) *Nitromethan* und 0.85 g *Piperidin* versetzt. Nach etwa 4 Stdn. saugt man die abgeschiedenen Kristalle ab und erhält 1.0 g (41% d. Th.) schwarzbraune Kristalle vom Schmp. 168–169° (aus Ligroin).

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 74.95 H 6.46 N 5.68

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 421 (4.47), 439 (4.41), 534 (3.04) mμ (log ε).

1-Nitro-4.6.8-trimethyl-azulen[22]. — 1.7 g (10 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen* werden in 40 ccm *Pyridin* gelöst und mit 2 ccm einer 0.5 *m* Lösung von *Tetranitromethan* in absol. Äthanol versetzt. Die violette Lösung färbt sich dabei sofort braunrot. Nach 30 Min. wird nach Zugabe von 200 ccm Äther mehrmals mit je 50 ccm Wasser gewaschen. Die organische Phase wird dann mit 2 *n* Salzsäure ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man entfernt den Äther i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an einer Al_2O_3-Säule[16a] mit Methylenchlorid. Man erhält schließlich 1.2 g rote Kristalle (56% d. Th.), die, aus Äthanol umkristallisiert, bei 95° schmelzen.

$C_{13}H_{13}NO_2$ (215.2) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.50 Gef. C 72.89 H 6.12 N 6.51

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 397 (3.91), 516 (2.93) mμ (log ε).

Reduktion der Azulenaldehyde

1-Hydroxymethyl-azulen. — Zu 40 ccm einer 0.4 *m* Lösung von *Lithiumaluminiumhydrid* in Äther wird unter Stickstoff und Kühlung mit Eis/Kochsalz eine Lösung von 2.34 g (15 mMol) *Azulen-aldehyd-(1)* in 35 ccm absol. Äther langsam zugetropft. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung sofort von Rotviolett nach Blau. Nach etwa 15 Min. versetzt man mit Methanol und anschließend mit Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit Äther und wäscht die vereinigten Ätherauszüge mehrmals mit Wasser. Nach dem Trocknen der blauen Ätherlösung über Na_2SO_4 wird der Äther i. Vak. entfernt. Man erhält aus Äthanol 2.16 g (90% d. Th.) *1-Hydroxymethyl-azulen* in blauen Nadeln vom Schmp. 64–65°.

$C_{11}H_{10}O$ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 O 10.11 Gef. C 83.49 H 6.29 O 9.59

Das 1-Hydroxymethyl-azulen ist gegenüber Säuren sehr empfindlich und wird auch von neutralem Al_2O_3 verändert. Es entstehen grüne, unlösliche und hochschmelzende Produkte. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 586 (297), 607 (266), 639 (259), 707 (103) mμ (ε).

---

[22] A. STEPHAN, Diplomarbeit Univ. Marburg/Lahn 1959.

1-Hydroxymethyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Analog der Darstellung des 1-Hydroxymethyl-azulens. Ausbeute 93% der Theorie. Blauviolette Nadeln vom Schmp. 107—108° (Zers.; aus Petroläther).

$C_{14}H_{16}O$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 O 7.99 Gef. C 83.73 H 8.07 O 7.63

Gegenüber Säuren ist diese Verbindung instabil. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 548 (443), 589 (369), 647 (140) mμ (ε). — *Trinitrobenzolat:* Fast schwarze Kristalle vom Schmp. 144—145° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{19}N_3O_7$ (413.4) Ber. N 10.17 Gef. N 10.05

Bei dem Versuch, das 1-Hydroxymethyl-4.6.8-trimethyl-azulen aus Äthanol umzukristallisieren, veränderte es sich. Wir erhielten ein blaues, kristallines Produkt, das sich bei 200° zersetzt. Es dürfte sich bei dieser Verbindung um das *1-Hydroxymethyl-4.6.8.4'.6'.8'-hexamethyl-3.1'-diazulyl-methan* handeln.

$C_{28}H_{30}O$ (382.5) Ber. C 87.91 H 7.91 Gef. C 88.69 H 7.96 Mol.-Gew. 369

1-[α-Hydroxy-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu 12ccm einer 2*m* Lösung von *Methylmagnesiumjodid* in Äther wird bei 0° eine Lösung von 4.0g (2 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* in 50ccm absol. Tetrahydrofuran unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren langsam zugetropft. Nach etwa 15 Min. wird mit 25ccm Methanol, anschließend mit verd. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und die wäßrige Phase mehrmals mit Äther ausgezogen. Man wäscht die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser, trocknet sie über Na_2SO_4 und engt i. Vak. bei ca. 20° ein. Man erhält 4.2g (97% d. Th.) violette Kristalle vom Schmp. 87—88° (aus Petroläther).

$C_{15}H_{18}O$ (214.3) Ber. C 84.07 H 8.47 O 7.47 Gef. C 83.71 H 8.20 O 7.49

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 556 (478), 653 (132) mμ (ε).

Reduktion von Azulen-aldehyd-(1) zum 1-Methyl-azulen: 3.13g *Azulen-aldehyd-(1)* werden in 20ccm Äthanol gelöst und mit 7.5ccm *Hydrazinhydrat* (80-proz.) versetzt. Beim Erwärmen wird die zunächst rote Lösung grünblau. Man verdünnt mit etwa 80ccm Äthanol und tropft diese Hydrazon-Lösung langsam in eine auf 180—190° erhitzte Lösung von 5.6g *KOH* in 30ccm Diäthylenglykol. Mit dem überdestillierenden Alkohol geht das gebildete 1-Methyl-azulen über. Nach beendeter Reaktion (etwa 2 Stdn.) tropft man weitere 150ccm Äthanol in die Reaktionsmischung ein. Nach weiteren 3 Stdn. ist so die Hauptmenge des 1-Methyl-azulens übergetrieben. Das Destillat versetzt man mit Petroläther, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet dann über $CaCl_2$. Nach Reinigung an einer Al_2O_3-Säule[16a)] erhält man 1.58g (56% d. Th.) *1-Methyl-azulen* in Form eines blauen Öles.

Absorptionsmaxima in n-Hexan: 542 (152), 564 (206), 583 (248), 608 (300), 638 (261), 666 (272), 705 (120), 742 (123) mμ (ε).

Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. 162—163° (aus Äthanol; Lit.[23)]: 160—161°).

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355.3) Ber. C 57.46 H 3.69 N 11.83 Gef. C 57.62 H 3.99 N 11.79

Azulenaldehyd-Salze

Perchlorat des 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyds-(1) (XIIa). — Zu einer Lösung von 3.0g *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* in 40ccm Aceton gibt man unter Kühlung und intensivem Rühren eine Mischung von 5ccm *Perchlorsäure* (70-proz.) und 15ccm Aceton. Die zunächst

[23)] PL. A. PLATTNER und J. WYSS, Helv. chim. Acta **24**, 483 (1941).

rote Lösung färbt sich dabei gelb, und es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die durch Zugabe von Äther vermehrt werden können. Man saugt unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht die Kristalle mehrmals mit Äther und trocknet sie dann im Vakuum. Man erhält 4.0 g (88% d. Th.) gelbe, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die sich bei etwa 170° unter Rotfärbung zersetzen.

$C_{14}H_{15}ClO_5$ (298.7) Ber. ClO_4 33.29 Gef. ClO_4 33.03

4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) und Triäthyloxoniumfluoborat[13]: Zu einer Lösung von 3.27 g (17 mMol) *Triäthyloxoniumfluoborat* in 15 ccm absol. Äthylenchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 3.37 g (17 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* in 20 ccm absol. Äthylenchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle ab. Es wird mit Eis/Kochsalz gekühlt, unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mehrmals mit wenig Äthylenchlorid und schließlich mit Petroläther gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 3.7 g (70% d. Th.) gelbe, hygroskopische Kristalle, die sich beim Erhitzen ab etwa 170° dunkelgrün färben und dann fast vollständig bei 191–194° schmelzen.

$C_{16}H_{19}BF_4O$ (314.1) Ber. BF_4 27.63 Gef. BF_4 27.50

VERBESSERUNG DER HYDRAZINOLYSE-METHODE ZUR BESTIMMUNG DER C-TERMINALEN AMINOSÄUREN VON PROTEINEN

von THOMAS KAUFFMANN und FRITZ-PETER BOETTCHER

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 5. März 1959

Bei der von S. AKABORI[1,2] eingeführten Hydrazinolyse-Methode lassen sich die Aminosäurehydrazide vollständig von den Aminosäuren abtrennen, wenn man die Protein-Hydrazinolysate statt wie bisher mit niedermolekularen Aldehyden mit dem nach R. C. SCHULZ[3] dargestellten Polyacrolein B 3 umsetzt. Die Bestimmung der C-terminalen Aminosäuren wird dadurch einfach und sicher. Die Anwendung der verbesserten Methode auf Lysozym und Ovalbumin wird beschrieben.

S. AKABORI und Mitarbb.[1,2] haben eine Methode zur Bestimmung der Carboxylendgruppen von Proteinen angegeben, bei der die Proteine mit wasserfreiem Hydrazin gespalten werden. Alle Aminosäuren, deren Carboxylgruppen in Peptidbindungen

---

[1] S. AKABORI, K. OHNO und K. NARITA, Bull. chem. Soc. Japan **25**, 214 (1952) [C. A. **48**, 1468 (1954)]; S. AKABORI, K. OHNO, T. IKENAKA, A. NAGATA und I. HARUNA, Proc. Japan Acad. [Tokyo] **29**, 561 (1953) [C. A. **48**, 13549 (1954)].

[2] K. OHNO, J. Biochemistry [Tokyo] **40**, 621 (1953) [C. A. **48**, 2130 (1954)]; **41**, 345 (1954) [C. A. **49**, 10179 (1955)]; **42**, 615 (1955) [C. A. **50**, 6523 (1956)].

[3] R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **24**, 141 (1957).