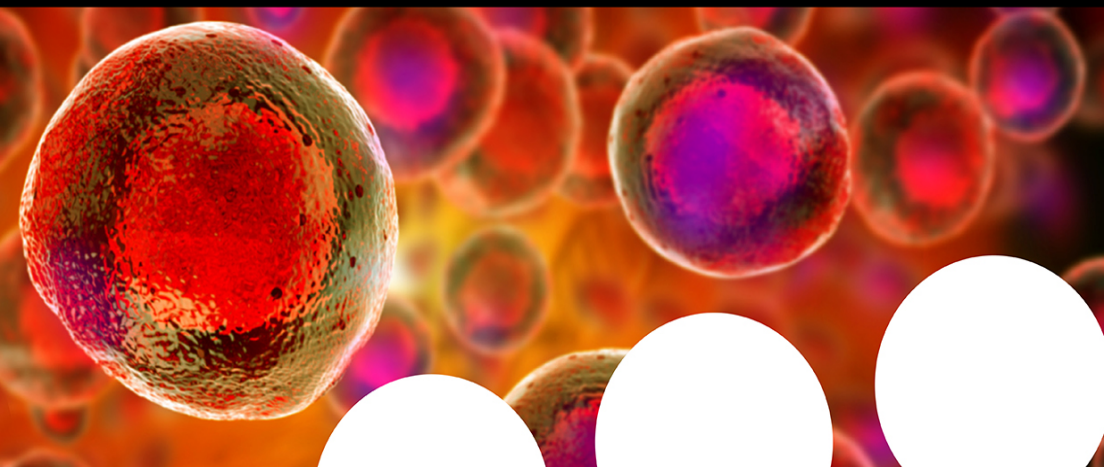


Your research is important and needs to be shared with the world



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, VI*

DIE REAKTION VON AZULENEN MIT ONIUM-SALZEN

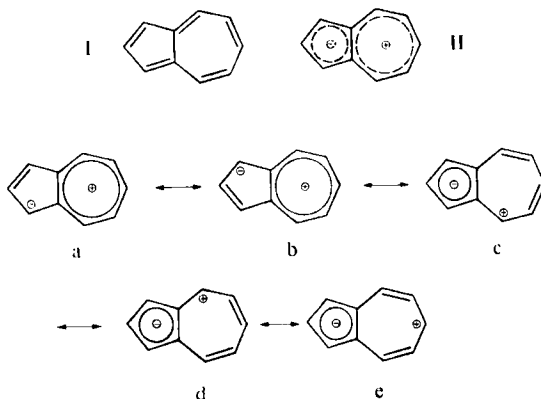
VON KLAUS HAFNER, ALFRED STEPHAN** und CLAUS BERNHARD***

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 26. September 1961

Die sich bei der elektrophilen Substitution des Azulens zunächst bildenden Reaktionsprodukte konnten als stabile Azulenium-Salze erhalten werden. Ihre alkalische Hydrolyse führt zu in 1- bzw. 3-Stellung substituierten Azulenen.

Das Azulen (I) läßt sich infolge der starken Polarisierung des bicyclischen Systems im Sinne der Grenzformen a—e, die am besten durch die Sammelstruktur II¹⁾ zum



Ausdruck gebracht wird, unter meist sehr milden Bedingungen in 1- bzw. 3-Stellung elektrophil und in 4- bzw. 8- sowie 6-Stellung nucleophil substituieren²⁾.

Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen des Benzols und seiner Homologen, bei denen Zwischenprodukte nur in seltenen Fällen bzw. unter extremen Bedingungen isoliert werden konnten³⁾, sollten sowohl bei der elektrophilen als auch bei der

*) V. Mitteilung: K. HAFNER, C. BERNHARD und R. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 35 (1961), voranstehend.

**) Dissertation A. STEPHAN, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

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

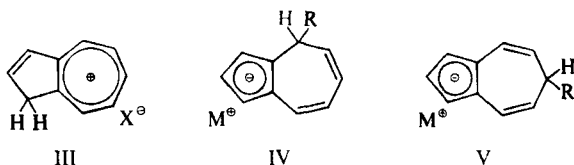
¹⁾ Im Gegensatz zu dem ein π -Elektronensextett darstellenden, ausgezogenen Kreis in den Formeln Ia—e soll durch die gestrichelten Kreise lediglich die Möglichkeit zur Ausbildung eines π -Elektronensextetts angedeutet werden.

²⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 (1958).

³⁾ G. A. OLAH und S. J. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6535, 6541 (1958).

nucleophilen Substitution des Azulens die zu erwartenden primären Additionsprodukte als stabile Derivate des Cyclopentadienyl-Anions bzw. des Tropylium-Kations zugänglich sein.

Während die Bildung von Azulenium-Salzen vom Typ III durch Addition von Protonensäuren an Azulene schon länger bekannt ist⁴⁾, wurden entsprechende Additionsprodukte anderer elektrophiler Agenzien an das bicyclische System bisher nicht beschrieben. Dagegen konnten wir⁵⁾ bei der nucleophilen Substitution des Azulens mit alkalimetallorganischen Verbindungen die zu erwartenden Zwischenprodukte in Form von Cyclopentadien-Metallverbindungen vom Typ IV bzw. V isolieren und diese in die entsprechend substituierten Azulene überführen.



Jetzt gelang es uns, auch bei der elektrophilen Substitution des bicyclischen Systems die dabei als Zwischenprodukte zu erwartenden Azulenium-Salze zu isolieren. Über ihre Darstellung und ihre Reaktionen soll im folgenden berichtet werden.

1- BZW. 3-ALKYL-AZULENIUM-SALZE

Nach A. G. ANDERSON JR. und Mitarbb.⁶⁾ führt die Alkylierung des Azulens nach FRIEDEL-CRAFTS mit Alkylhalogeniden in Gegenwart verschiedener Katalysatoren zumeist nicht zu den gewünschten 1- bzw. 3-Alkyl-azulen. Nur bei der Umsetzung des Azulens mit Benzylchlorid erhielten diese Autoren das 1-Benzyl-azulen in sehr geringer Ausbeute, ohne jedoch das dabei als Zwischenprodukt sicher zunächst entstehende 1-Benzyl-azulenium-chlorid zu isolieren.

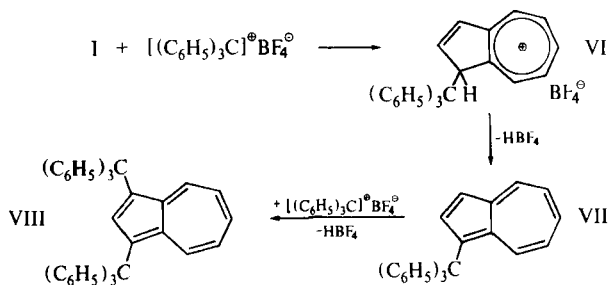
Zu den gewünschten 1- bzw. 3-Alkyl-azulenium-Salzen gelangten wir durch Umsetzung von Azulen mit Carbonium-Salzen. Während Triphenylchlormethan mit Azulen in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid unter HCl-Entwicklung unmittelbar ein Gemisch aus 1-Trityl- und 1.3-Ditrityl-azulen liefert, reagiert *Trityl-fluorborat* mit dem bicyclischen Kohlenwasserstoff schon bei -20° in Nitromethan unter Bildung des 1-Trityl-azulenium-fluorborats (VI), das mit Toluol in farblosen Kri-

⁴⁾ PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER und S. WEBER, *Helv. chim. Acta* **35**, 1036 (1952); W. TREIBS, *Liebigs Ann. Chem.* **576**, 110 (1952); K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, ebenda **650**, 62 (1961), nachstehend.

⁵⁾ K. HAFNER und H. WELDES, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 90 (1957); vgl. auch Lit. ^{*}), S. 42.

⁶⁾ A. G. ANDERSON JR., E. J. COWLES, J. J. TAZUMA und J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6321 (1955).

stallen ausgefällt werden kann. Oberhalb 110° geht es unter Abspaltung von HF und BF_3 in das blaue 1-Trytil-azulen (VII) über.



Basen (bereits Äther oder Acetonitril) bewirken bei VI eine sofortige Abspaltung von HBF_4 unter Bildung von VII. Wird die Umsetzung von Trytil-fluoroborat mit Azulen in Aceton oder Acetonitril ausgeführt, so reagiert das zunächst entstehende 1-Trytil-azulen rasch mit einem zweiten Mol. Trytil-fluoroborat zum 1.3-Ditryl-azulen (VIII)⁷⁾.

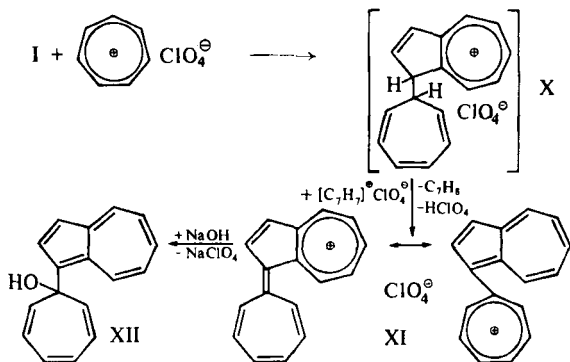
In 4- und 8-Stellung alkylierte Azulene, z. B. 4.6.8-Trimethyl-azulen, reagieren mit *Trytil-perchlorat* ebenfalls unter Entfärbung der zunächst blauviolettten Reaktionslösung, doch konnten wir nach der alkalischen Hydrolyse stets nur das eingesetzte Azulen zurückgewinnen. Eine Alkylierung tritt in diesen Fällen nicht ein, da die Bildung eines σ -Komplexes, wie das STUART-BRIEGLER-Kalottenmodell zeigt, aus sterischen Gründen nicht möglich ist. Vermutlich wird vielmehr das Trytil-Kation von 4.8-disubstituierten Azulenen nur zu einem lockeren Komplex angelagert (Entfärbung).

Ähnlich wie die Trytil-Salze reagiert auch *Tropylium-perchlorat* mit Azulenen. Wird die Umsetzung in Dimethylformamid ausgeführt, so gelangt man nicht zu den erwarteten 1- bzw. 3-Tropyl-azulenium-Salzen, sondern bei Einsatz von Azulen selbst direkt zum blauen 1.3-Ditropyl-azulen (IX) und im Falle des 4.6.8-Trimethyl-azulens zum violettblauen 1-Tropyl-4.6.8-trimethyl-azulen.

In Nitromethan dagegen reagiert *Tropylium-perchlorat* mit Azulen unter rascher Entfärbung der blauen Reaktionslösung, aus der sich mit Äther eine schwarzviolette, kristalline Substanz ausfällen läßt, die sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzt. Mit Basen liefert sie nicht das erwartete 1-Tropyl-azulen, sondern instabile grüne Produkte. Danach kann es sich bei dem zunächst erhaltenen Salz nicht um das ge-

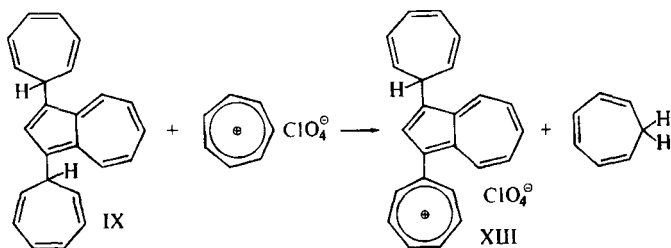
⁷⁾ Nachdem wir diese Ergebnisse bereits 1958 kurz mitgeteilt hatten [K. HAFNER, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958)], berichteten kürzlich E. C. KIRBY und D. H. REID, *Tetrahedron Letters* **1960**, Nr. 27, S. 1, über die Reaktion von Trytil-perchlorat mit Azulen in Eisessig. Sie erhielten dabei unmittelbar ein Gemisch von VII und VIII.

wünschte 1-Tropyl-azulenium-perchlorat (X) handeln, das jedoch sicher auch hierbei primär entsteht. Vermutlich reagiert dieses dann rasch mit einem weiteren Mol. Tropylium-perchlorat unter Abgabe eines Hydrid-Ions zu dem Sesquifulvalen-



Derivat XI, dessen alkalische Hydrolyse zu der — analog dem 1-Hydroxymethylazulen⁸⁾ — nicht stabilen Verbindung XII führen dürfte.

Auch das 1.3-Ditropyl-azulen (IX) setzt sich erneut mit Tropylium-perchlorat um. Dabei entsteht ein der Verbindung XI in seinen Eigenschaften sehr ähnliches Produkt, dem wir unter Vorbehalt die Konstitution XIII zuschreiben.

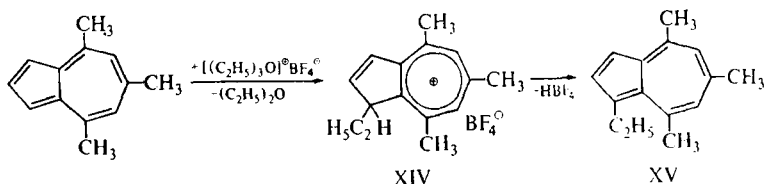


Auch bei der Umsetzung des 1.3-Ditropyl-azulens (IX) mit Tropylium-perchlorat sollte eine solche Hydrid-Ionen-Übertragung stattfinden. Überraschenderweise tritt dabei jedoch zwischen dem 1.3-Ditropyl-azulen (IX) und dem Carbonium-Salz eine Austauschreaktion ein, bei der 1 Mol. 1.3-Ditropylium-azulen (VIII) und 2 Moll. Tropylium-perchlorat entstehen.

Zu einem einfachen 1-Alkyl-azulenium-Salz führt die Umsetzung von 4.6.8-Tri-methyl-azulen und Triäthylxonium-fluoroborat. Es entsteht dabei neben 1 Mol.

⁸⁾ K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 (1959).

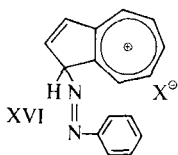
Äther das sehr hydrolyseempfindliche 1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluorborat (XIV), das leicht in 1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XV) übergeführt werden kann.



Im Gegensatz dazu konnte H. PELSTER⁹⁾ bei der Alkylierung des Azulens mit dem sich aus tert.-Butanol und wasserfreier Borfluorwasserstoffsäure intermediär bilden den tert.-Butyl-fluorborat zum 1.3-Di-tert.-butyl-azulen kein Azulenium-Salz als Zwischenprodukt isolieren.

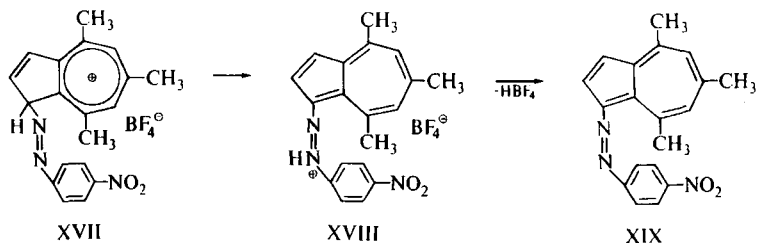
1- BZW. 3-PHENYLAZO-AZULENIUM-SALZE

Die erste elektrophile Substitution am Azulen, nämlich die Kupplung mit Diazonium-Salzen zu 1- bzw. 3-Arylazo-azulenen, beobachtete PL. A. PLATTNER¹⁰⁾.



Die dabei als Zwischenprodukte zu erwartenden 1- bzw. 3-Phenylazo-azulenium-Salze XVI konnten nicht isoliert werden, da die Kupplungen zumeist in wässrigem Medium ausgeführt wurden.

Läßt man jedoch auf 4.6.8-Trimethyl-azulen z. B. *p*-Nitrophenyldiazonium-fluorborat in Acetonitril einwirken, so entsteht unmittelbar ein in roten Nadeln anfallendes stabiles Salz. Seine tiefe Farbe sowie seine Beständigkeit auch gegenüber Luftfeuchtigkeit lassen darauf schließen,



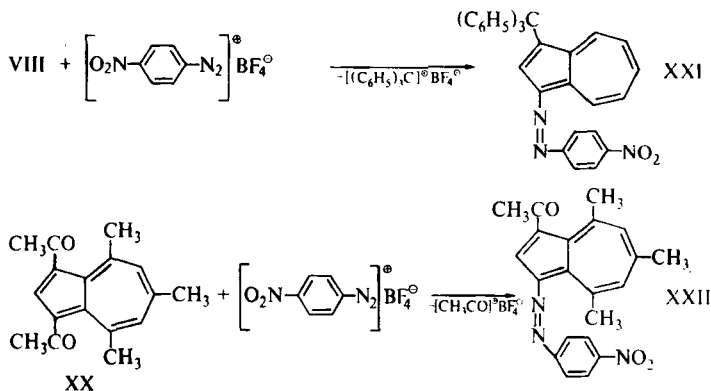
daß es sich dabei nicht mehr um das Primärprodukt der Reaktion, das 1-[*p*-Nitrophenylazo]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluorborat (XVII) handelt, sondern — in Über-

⁹⁾ H. PELSTER, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1960.

^{10a)} PL. A. PLATTNER, Angew. Chem. **62**, 513 (1950); *Chimia* [Zürich] **4**, 260 (1950). — ^{10b)} vgl. auch A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON und J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953). — ^{10c)} W. TREIBS und A. STEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **572**, 165 (1951); W. TREIBS und W. ZIEGENBEIN, ebenda **586**, 194 (1954).

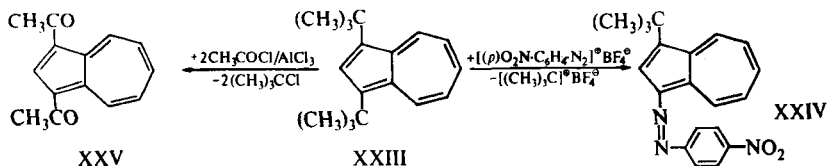
einstimmung mit Untersuchungen von E. HEILBRONNER und Mitarbb.¹¹⁾ — um die tautomere Verbindung XVIII. Die Isolierung eines σ -Komplexes ist in diesem Falle nicht möglich. Die alkalische Hydrolyse von XVIII führt zu dem in dunkelgrünen, metallisch glänzenden Blättchen anfallenden Azofarbstoff XIX.

Im Verlauf dieser Untersuchung machten auch wir die Beobachtung, daß gewisse in 1- und 3-Stellung bereits substituierte Azulene mit *p*-Nitro-phenyldiazonium-fluoroborat reagieren. Dabei tritt nicht eine Kupplung an einem anderen C-Atom



des bicyclischen Systems ein, sondern es wird einer der Substituenten in 1- oder 3-Stellung durch das *p*-Nitro-phenyldiazonium-Kation verdrängt^{11a)}. So erhielten wir bei der Umsetzung von 1,3-Ditryl-azulen (VIII) und von 1,3-Diacetyl-4,6,8-trimethyl-azulen (XX) mit *p*-Nitro-phenyldiazonium-fluoroborat das 1-Trityl-3-[*p*-nitrophenylazo]-azulen (XXI) bzw. das 1-Acetyl-3-[*p*-nitrophenylazo]-4,6,8-trimethyl-azulen (XXII).

Auch aliphatische sekundäre und tertiäre Alkylreste in 1- und 3-Stellung des Azulens lassen sich nach Untersuchungen von K. L. MORITZ¹²⁾ durch Diazonium-Salze und andere elektrophile Agenzien verdrängen. So konnte 1,3-Di-tert.-butyl-azulen (XXIII) mit *p*-Nitro-phenyldiazonium-fluoroborat in das 1-tert.-Butyl-3-[*p*-nitrophenylazo]-azulen (XXIV) und mit *Acetylchlorid* in Gegenwart von AlCl_3 in das 1,3-Diacetyl-azulen (XXV) übergeführt werden.



¹¹⁾ F. GERSON, J. SCHULZE und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **41**, 1463 (1958).

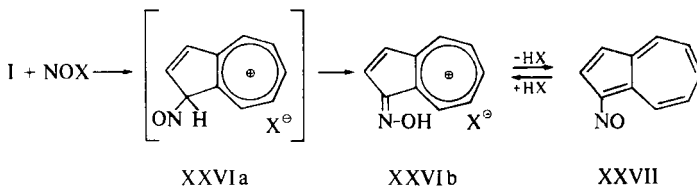
^{11a)} W. TREIBS, H.-J. NEUPERT und J. HIEBSCH, *Chem. Ber.* **92**, 141 (1959); vgl. auch Zit. ^{10b)}.

¹²⁾ K. L. MORITZ, Diplomarbeit Univ. Marburg (Lahn) 1960.

Auch das 1.3-Diisopropyl-azulen reagiert mit Acetylchlorid/ AlCl_3 unter Bildung von 1.3-Diacetyl-azulen. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieser Verdrängungsreaktionen, insbesondere die Isolierung der dabei vermutlich zunächst entstehenden σ -Komplexe, sind im Gange.

1- BZW. 3-OXIMINO-AZULENIUM-SALZE

Nitrosoderivate von Azulenen waren bisher nicht bekannt. Wir fanden in der Umsetzung von Nitrosylverbindungen mit Azulenen eine sehr einfache Darstellungsweise für 1- bzw. 3-Nitroso(Oximino)-azulenium-Salze XXVIa und XXVIb, deren alkalische Hydrolyse zu den nicht sehr stabilen 1- bzw. 3-Nitroso-azulenen (XXVII) führt:



So konnte aus Azulen (I) und *Nitrosyl-perchlorat* in Nitroäthan bei -70° das 1-Oximino-azulenium-perchlorat (XXVIb, $\text{X} = \text{ClO}_4$) in nicht sehr beständigen, gelbgrünen Kristallen und aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und Nitrosyl-perchlorat in Acetonitril bei -45° das 1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat in gelben, bei $190-195^\circ$ schmelzenden Nadeln erhalten werden.

Sehr viel einfacher gelingt die Darstellung des 1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-chlorids durch Einwirkung von *Natriumnitrit* und *2n HCl* auf 4.6.8-Trimethyl-azulen in wäßrigem Aceton. Dabei entsteht dieses Salz (gelbe Nadeln) praktisch rein in einer Ausbeute von 90% der Theorie. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Azulenium-Salzen, die an der Luft zumeist sofort hydrolysieren, löst es sich ohne Veränderung in Wasser oder verd. Mineralsäuren. Erst durch Basen (*2n NaOH*) wird es zum roten 1-Nitroso-4.6.8-trimethyl-azulen hydrolysiert, das sich in Äther oder n-Hexan leicht löst. Mit verd. Säuren, schon mit *2n* Essigsäure, läßt es sich infolge seiner ausgeprägten Basizität leicht wieder in das gelbe 1-Oximino-azulenium-Salz überführen.

Bereits die auffallende Hydrolysebeständigkeit dieser Salze ließ vermuten, daß sie nicht in der Nitrosoform XXVIa, sondern in der tautomeren Oximform XXVIb, die als vinyloges Troponoxim aufgefaßt werden kann, vorliegen. In Übereinstimmung damit steht auch das IR-Spektrum des 1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorats (Abb. 1). Die OH-Valenzschwingung im Bereich von 3500 cm^{-1} und eine NO-Deformationsschwingung bei 970 cm^{-1} sprechen ebenso für die Oximform dieses Salzes wie das Fehlen einer NO-Bande im Bereich von 1500 cm^{-1} .

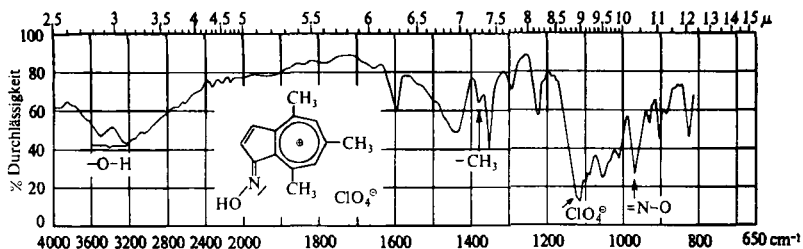


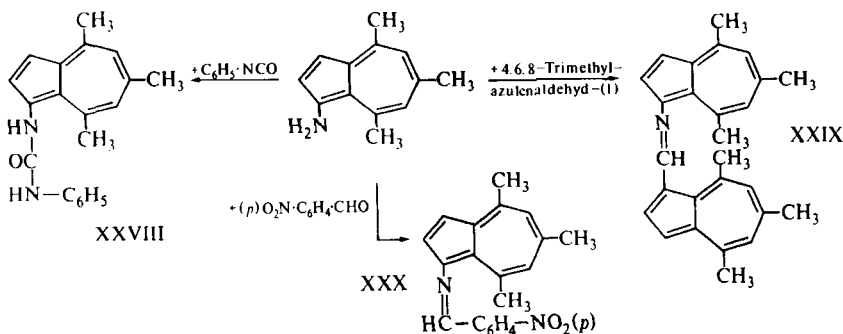
Abbildung 1. IR-Spektrum des 1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorats in KBr

Damit gleichen die 1- bzw. 3-Nitroso-azulene den 1- bzw. 3-Formyl-azulenen, bei denen ebenfalls die Addition eines Protons nicht am bicyclischen System erfolgt, sondern vielmehr am Carbonylsauerstoff⁸⁾.

Die durch alkalische Hydrolyse aus den Oximino-azulenium-Salzen zugänglichen 1- bzw. 3-Nitroso-azulene sind nicht sehr stabil und ließen sich bisher nicht in Substanz isolieren. Nur in ihren Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind sie kurze Zeit beständig.

Durch *Reduktion* mit Zink in saurer Lösung lassen sich die 1- bzw. 3-Nitroso-azulene sehr glatt in 1- bzw. 3-Amino-azulene überführen. Diese waren bisher nur in geringer Ausbeute (5% d. Th.) durch reduktive Spaltung von 1-Phenylazo-azulenen zugänglich¹³⁾. Die Amine fallen dabei in guten Ausbeuten als Hydrochloride an und können mit $2n$ Ammoniak in Freiheit gesetzt werden. Die so gewonnenen blauen 1- bzw. 3-Amino-azulene sind in unpolaren Lösungsmitteln und in kristallisierter Form einige Zeit stabil, in polaren organischen Lösungsmitteln zersetzen sie sich dagegen rasch. Wir konnten so das 1-Amino-azulen und das 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen in Ausbeuten von 50–60% der Theorie darstellen.

In gleicher Weise lassen sich auch, entgegen den Befunden von A. G. ANDERSON JR. und Mitarbb.^{10b)}, 1-Nitro-azulene mit Zinkstaub und $2n$ HCl zu den entsprechenden 1-Amino-azulen in guter Ausbeute reduzieren.

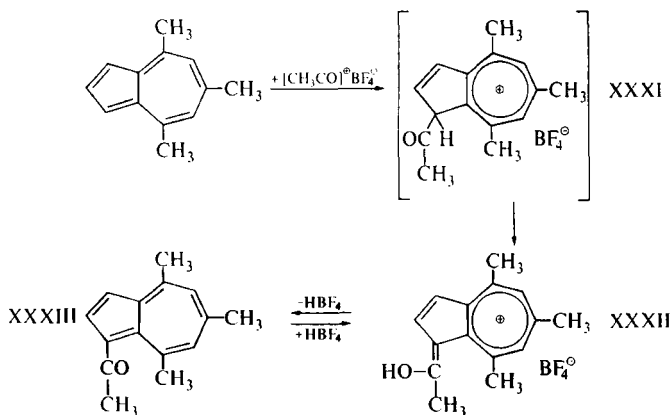


¹³⁾ J. SCHULZE und E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **41**, 1492 (1958).

Die 1- bzw. 3-Amino-azulene zeichnen sich durch eine starke Basizität aus. Sie lassen sich leicht acylieren. Durch Umsetzung des 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulens mit Phenylisocyanat gelangten wir zu dem Harnstoff-Derivat XXVIII. Durch Kondensation mit 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1) bzw. *p*-Nitro-benzaldehyd in Pyridin erhielten wir die SCHIFFSchen Basen XXIX und XXX.

1- BZW. 3-[α -HYDROXY-ÄTHYLIDEN]-AZULENIUM-SALZE

Bei der Acylierung von Azulenen nach FRIEDEL-CRAFTS oder VILSMEIER konnten 1- bzw. 3-Acyl-azulenium-Salze bisher nicht als Zwischenprodukte isoliert werden. Ihre Darstellung sollte durch Umsetzung der Azulene mit *Acyl-fluorboraten* in Nitromethan gelingen. Wir erhielten jedoch aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und Acetyl-fluorborat anstelle des erwarteten 1-Acyl-azulenium-Salzes XXXI nur dessen Tautomeres, das 1-[α -Hydroxy-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluorborat (XXXII).

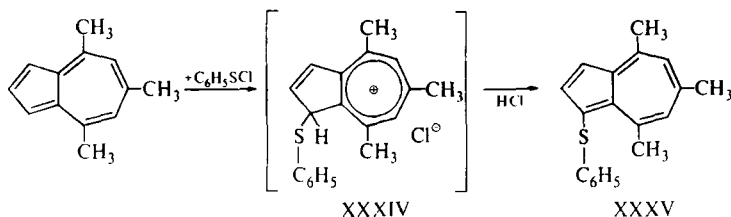


Das IR-Spektrum dieser Verbindung weist eine deutliche OH-Valenzschwingungsbande bei 3484 cm^{-1} auf. Danach stabilisiert sich, wie bei den 1- bzw. 3-Nitrosoazulenium-Salzen, auch hier der sicher zunächst entstehende σ -Komplex XXXI unter Bildung des Enols XXXII, das auch direkt aus 1-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XXXIII) und komplexen Säuren entsteht⁸⁾. Beim Auflösen in Wasser wird dieses Salz unter Rückbildung des Ketons XXXIII rasch hydrolysiert.

AZULEN-THIOÄTHER

Ähnlich wie mit „Onium-Salzen“ reagieren die Azulene auch mit *Benzolsulfensäurechlorid* ohne Katalysator unmittelbar unter Bildung der Substitutionsprodukte. So erhält man aus 4.6.8-Trimethyl-azulen mit Benzolsulfensäurechlorid bei -50°

fast augenblicklich das 1-Phenylmercapto-4.6.8-trimethyl-azulenium-chlorid (XXXIV), das in Äther sofort ein Mol. Chlorwasserstoff abspaltet und in den Thioäther XXXV übergeht:

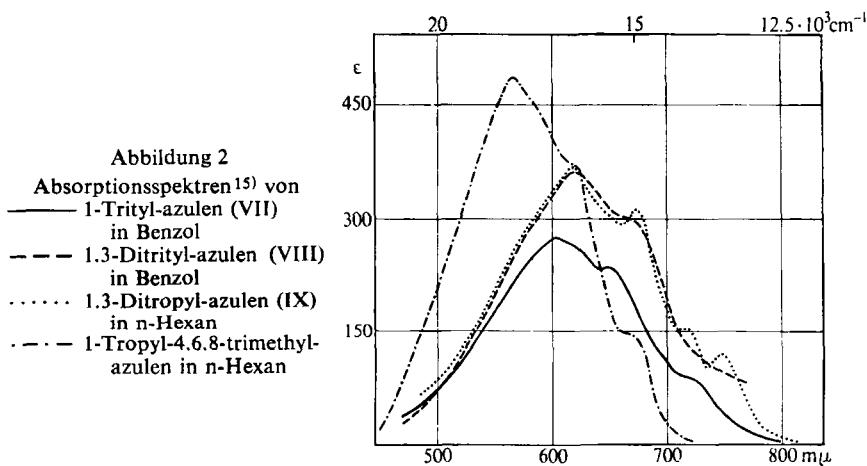


Mit 2 Moll. Benzolsulfensäurechlorid liefert das 4.6.8-Trimethyl-azulen unmittelbar das 1.3-Bis-phenylmercapto-4.6.8-trimethyl-azulen.

In entsprechender Weise konnten kürzlich A. G. ANDERSON JR. und R. N. McDONALD¹⁴⁾ aus Azulen und dem reaktiven 2.4-Dinitro-benzolsulfensäurechlorid, ebenfalls ohne Mitwirkung eines Katalysators, das 1-[2.4-Dinitro-phenylmercapto]-azulen darstellen.

ABSORPTIONSSPEKTREN

Erwartungsgemäß besitzen der Tropy- und der Tritylrest in 1- bzw. 3-Stellung den gleichen Einfluß auf das Spektrum des Azulens-Systems im sichtbaren Gebiet (Abb. 2) wie einfache Alkylgruppen in diesen Positionen.



¹⁴⁾ A. G. ANDERSON JR. und R. N. McDONALD, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5669 (1959).

¹⁵⁾ Die Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 gemessen. Die Lagen der Absorptionsmaxima sowie die Extinktionen der in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen sind im experimentellen Teil angegeben.

Die starke bathochrome Wirkung der Aminogruppe in 1- bzw. 3-Stellung des bicyclischen Systems — beim 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen ist das Hauptmaximum gegenüber dem des 4.6.8-Trimethyl-azulens um 109 m μ nach längeren Wellen verschoben — verschwindet nahezu vollständig beim Übergang vom freien Amin zur entsprechenden *N*-Acyl-Verbindung (Abb. 3).

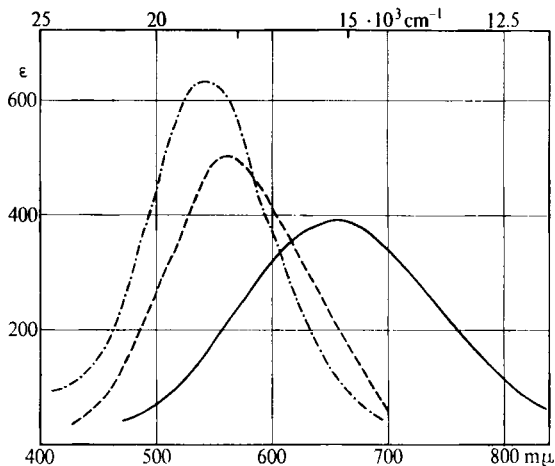


Abbildung 3. Absorptionsspektren¹⁵⁾ von
 — 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen in *n*-Hexan
 - - - 1-Acetamino-4.6.8-trimethyl-azulen in Benzol
 · - · - *N*-Phenyl-*N'*-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-harnstoff (XXVIII)
 in Chloroform

Die Absorptionsspektren der aus 1-Amino-azulenen gewonnenen SCHIFFSchen Basen zeigen, daß die Phenylazomethingruppe einen ähnlichen Einfluß wie die Phenylazogruppierung¹¹⁾ auf das bicyclische System ausübt. So gleichen sich die Spektren des 1-[*p*-Nitro-phenylazo]-4.6.8-trimethyl-azulens und des *N*-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-*p*-nitro-benzaldimins (Abb. 4 und 5) sowohl in der Lage als auch in der molaren Extinktion der Hauptmaxima fast vollständig.

Das visuelle Spektrum des nicht sehr stabilen 1-Nitroso-4.6.8-trimethyl-azulens zeigt den gleichen Verlauf wie das des 1-Nitro-4.6.8-trimethyl-azulens⁸⁾, d. h. die Nitrosogruppe gleicht in ihrem Einfluß auf die Polarisation des bicyclischen Systems weitgehend der Nitrogruppe (Abb. 6).

Ebenso wie nach Beobachtungen von W. TREIBS und A. STEIN¹⁶⁾ Alkoxygruppen in 1- bzw. 3-Stellung des Azulens keinen Einfluß auf das Absorptionsspektrum des

¹⁶⁾ W. TREIBS und A. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 572, 161 (1951).

bicyclischen Systems im sichtbaren Gebiet besitzen, bewirken auch Phenylmercapto-
gruppen in den gleichen Positionen fast keine Verschiebung der Absorptionsmaxima
gegenüber denen des unsubstituierten Azulens.

Abbildung 4

- Absorptionsspektren¹⁵⁾ in Benzol von
- 1-[*p*-Nitro-phenylazo]-4.6.8-trimethyl-azulen (XIX)
 - 3-[*p*-Nitro-phenylazo]-1-trityl-azulen (XXI)
 - · · 3-[*p*-Nitro-phenylazo]-1-acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XXII)

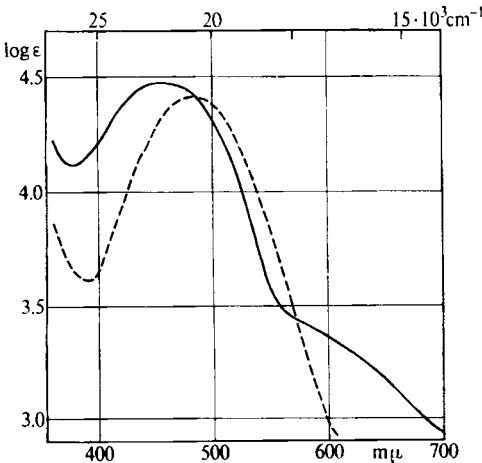
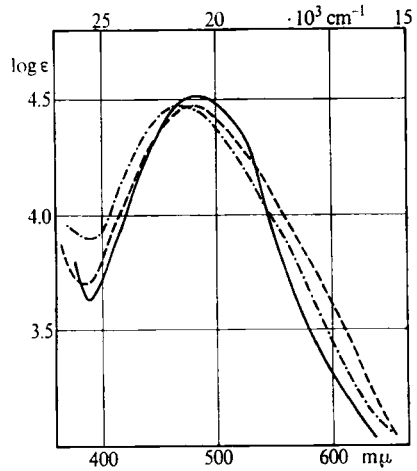


Abb. 5

- Abbildung 5. Absorptionsspektren¹⁵⁾ in Benzol von
- *N*-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-*p*-nitro-benzaldimin (XXX)
 - *N*-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-4.6.8-trimethyl-azulen-(1)-aldimin (XXIX)

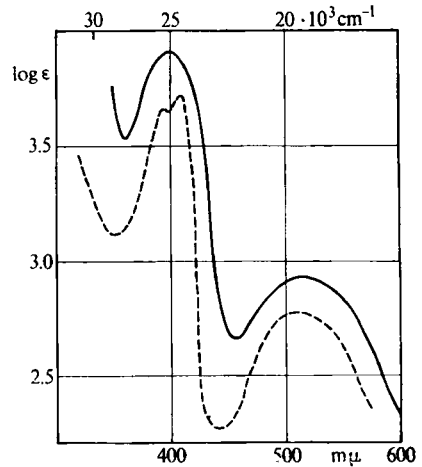


Abb. 6

- Abbildung 6. Absorptionsspektren¹⁵⁾ in Benzol von
- 1-Nitro-4.6.8-trimethyl-azulen⁸⁾
 - 1-Nitroso-4.6.8-trimethyl-azulen (qualitativ; die $\log \epsilon$ -Werte sind für diese Verbindung nicht gültig)

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sowie der Studiengesellschaft Kohle m. b. H., vor allem Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Azulen und Triphenylchlormethan: Eine Lösung von 1.28 g (10 mMol) Azulen und 2.78 g (10 mMol) Triphenylchlormethan in 50 ccm absol. Benzol, der ca. 5 mg *Quecksilber(II)-chlorid* zugesetzt werden, kocht man 4 Std. unter Rückfluß. Dabei wird Chlorwasserstoff frei. Danach wird mit 50 ccm Benzol verdünnt, mit 2*n* Ammoniak und anschließend mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an einer Al_2O_3 -Säule¹⁷⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Benzol. Das Eluat wird vom Benzol befreit und der blaue ölige Rückstand 2mal mit je 5 ccm Aceton digeriert. Den dabei verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Ligroin um und erhält 250 mg *1.3-Ditryl-azulen* (VIII) in hellblauen Kristallen vom Schmp. 280–282°. — Absorptionsmaxima in Benzol: 744 (104), 668 (300), 619 (364) μ (ϵ); Lit.⁷⁾: 622 μ ($\log \epsilon = 2.54$).

$\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ (612.8) Ber. C 94.08 H 5.92 Gef. C 93.83 H 6.00 Mol.-Gew. 577

Die Acetonlösung und die Ligroinmutterlaugen werden eingedampft und die vereinigten Rückstände zur Entfernung nicht umgesetzten Azulens mit Petroläther mehrmals digeriert. Der verbleibende Rückstand wird aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 120 mg *1-Trityl-azulen* (VII) in blauen, kompakten Kristallen vom Schmp. 167–169°*). — Absorptionsmaximum in Benzol: 602 (276) μ (ϵ); Lit.⁷⁾: 602 μ ($\log \epsilon = 2.49$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}$ (370.5) Ber. C 94.01 H 5.99

Gef. C 93.85 H 6.14 Mol.-Gew. 347

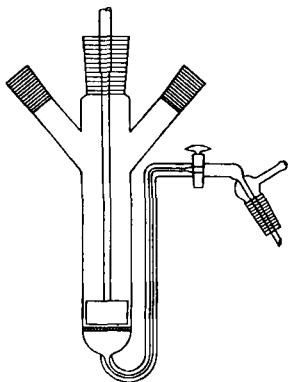


Abbildung 7
Dreihals-Frittengefäß

1-Trityl-azulenium-fluoroborat (VI). — Zu einer Lösung von 3.3 g (10 mMol) frisch hergestelltem *Trityl-fluoroborat*¹⁸⁾ in 10 ccm absol. Nitromethan tropft man bei -25° unter Reinststickstoff, sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Rühren eine Lösung von 1.28 g (10 mMol) *Azulen* in 10 ccm absol. Nitromethan. Die Umsetzung wird zweckmäßig in dem abgebildeten Dreihals-Frittengefäß (Abb. 7) durchgeführt. Die zunächst blaue Azulen-Lösung entfärbt sich beim Eintropfen in die Carboniumsalz-Lösung sofort. Die erhaltene schwach gelbgrüne Lösung wird bei -50° mit einer Mischung aus gleichen Teilen absol. Toluol und

absol. Petroläther (Sdp. 60–70°) versetzt. Dabei fällt das Salz VI in farblosen, langen Prismen aus, die im Frittengefäß abgesaugt und mit Toluol gewaschen werden. Ausbeute 3.85 g (84%).

*) Irrtümlich wurde früher [K. HAFNER, *Angew. Chem.* 70, 419 (1958), und zwar S. 426] für diese Verbindung der Schmp. 181° angegeben.

¹⁷⁾ Es wurde das Aluminiumoxyd der Firma M. WOELM, Eschwege, verwendet.

¹⁸⁾ Dargestellt aus Triphenylcarbinol und 54-proz. äther. Borfluorwasserstoffsäure (s. S 57). Ausbeute 96% d. Th.

Das Salz VI spaltet beim raschen Erhitzen auf dem KOFLER-Block bei 112–117° BF_3 und HF ab und geht in das tiefblaue *1-Trityl-azulen* (VII) über, das dann bei 165° schmilzt. An der Luft wandelt sich VI fast augenblicklich in ein blaues kristallines Produkt um, bei dem es sich auf Grund des visuellen Spektrums und des Mischschmelzpunktes ebenfalls um VII handelt. In absol. Äther oder absol. Acetonitril löst sich VI unter sofortiger Blaufärbung. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des dunkelblauen Rückstands aus Ligroin werden blaue Kristalle vom Schmp. 167–169° gewonnen, die mit VII identisch sind. — Eine Analyse des Salzes VI war wegen seiner sehr geringen Beständigkeit nicht möglich.

1-Trityl-azulen (VII). — Im Dreihals-Frittengefäß (Abb. 7) tropft man zu einer auf –25° gekühlten Lösung von 1.65 g (5 mMol) *Trityl-fluoroborat* in 30 ccm absol. Nitromethan unter intensivem Rühren und Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 0.64 g (5 mMol) *Azulen* in 30 ccm absol. Nitromethan. Die fast farblose Reaktionslösung versetzt man mit 100 ccm 2*n* Na_2CO_3 und anschließend mit 100 ccm Benzol. Dann wird mit Wasser neutral gewaschen, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Den blauen kristallinen Rückstand chromatographiert man an $\text{Al}_2\text{O}_3^{17)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Benzol, engt das Eluat weitgehend ein und versetzt den Rückstand mit Petroläther. Man erhält so 1.5 g (81 %) kompakte, blaue Kristalle vom Schmp. 167–169°, die sich mit dem aus *Azulen* und Tritylchlorid gewonnenen VII auf Grund ihres visuellen Spektrums und des Mischschmelzpunktes als identisch erweisen.

1.3-Ditrityl-azulen (VIII). — Zu einer Lösung von 6.6 g (20 mMol) *Trityl-fluoroborat* in 40 ccm absol. Acetonitril tropft man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eine Lösung von 1.28 g (10 mMol) *Azulen* in 20 ccm absol. Acetonitril. Es wird abgesaugt, und die zurückbleibenden blauen Kristalle werden mit Acetonitril, dann mit Äther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin erhält man 5.0 g (82 %) blaue Kristalle vom Schmp. 280–282°, die sich mit dem aus *Azulen* und Tritylchlorid gewonnenen VIII als identisch erweisen.

4.6.8-Trimethyl-azulen und Trityl-perchlorat: Zu einer Lösung von 1.7 g (5 mMol) Tritylperchlorat in 20 ccm absol. Nitromethan tropft man unter Reinststickstoff und Rühren eine Lösung von 0.85 g (5 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen*¹⁹⁾ in 20 ccm absol. Nitromethan. Dabei verschwindet die violette Farbe des Azulens sofort. Nach 2 Stdn. wird die grüngelbe Reaktionslösung mit 200 ccm absol. Äther versetzt. Die Farbe schlägt dabei nach Violett um. Nach dem Neutralwaschen mit 2*n* Na_2CO_3 trocknet man die organische Phase über Na_2SO_4 , entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an $\text{Al}_2\text{O}_3^{17)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Petroläther (Sdp. 60–70°). Das Eluat wird vom Lösungsmittel i. Vak. befreit und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 1.5 g fast schwarze Kristalle vom Schmp. 79°, die sich auf Grund ihres Mischschmelzpunktes mit dem Ausgangsprodukt und ihres visuellen Spektrums als *4.6.8-Trimethyl-azulen*¹⁹⁾ erweisen.

1.3-Ditropyl-azulen (IX). — Zu einer Lösung von 2.56 g (20 mMol) *Azulen* in 25 ccm absol. *Dimethylformamid* tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 7.6 g (40 mMol) *Tropylium-perchlorat* in 20 ccm absol. *Dimethylformamid*. Dabei färbt sich die zunächst blauviolette Lösung rein blau, und Kristalle scheiden sich ab, die

¹⁹⁾ K. HAFNER und H. KAISER, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1958).

nach ca. 30 Min. mit Äthanol gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert werden. Man erhält 4.0 g (66%) IX in blauen Kristallen vom Schmp. 137.5–138°. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 748 (120), 674 (316), 618 (373) m μ (ϵ).

$C_{24}H_{20}$ (308.4) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 93.48 H 6.73 Mol.-Gew. 313

1-Tropyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu einer Lösung von 1.9 g (10 mMol) *Tropylum-perchlorat* in 20 ccm absol. Dimethylformamid tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 1.7 g (10 mMol) *4.6.8-Trimethyl-azulen*¹⁹⁾ in 30 ccm absol. Dimethylformamid. Die Farbe der zunächst violetten Reaktionslösung schlägt langsam nach Blau um. Nach 1 Stde. wird die Lösung mit 500 ccm Wasser versetzt und mit Petroläther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge wäscht man mit Wasser, trocknet über $CaCl_2$ und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der blaue, kristalline Rückstand wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Man erhält das 1-Tropyl-4.6.8-trimethyl-azulen in feinen, violettblauen Kristallen vom Schmp. 85.5–86.5°. Ausbeute 1.42 g (55%). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 672 (130), 610 (388), 584 (443), 566 (490) m μ (ϵ).

$C_{20}H_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.45 H 7.65 Mol.-Gew. 256

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 139.5–140° (aus Äthanol).

$C_{26}H_{23}N_3O_6$ (473.5) Ber. C 65.95 H 4.90 N 8.88 Gef. C 66.01 H 5.06 N 8.84

Azulen und Tropylum-perchlorat in Nitromethan: Zu einer Lösung von 0.8 g (4.3 mMol) *Tropylum-perchlorat* in 20 ccm absol. Nitromethan tropft man unter Rühren und Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 0.5 g (4 mMol) *Azulen* in 20 ccm absol. Nitromethan. Nach ca. 1 Stde. versetzt man die grüne Reaktionslösung mit 150 ccm absol. Äther. Dabei fällt ein schwarzvioletter, kristalliner Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen wird. Das Reaktionsprodukt ist leicht löslich in Nitromethan, Acetonitril und Ameisensäure, wenig löslich in Äthanol und Methylenchlorid, unlöslich in Äther und Benzol. Es verpufft heftig beim Erhitzen. Durch mehrfaches Umfällen des Produkts (vermutlich *Perchlorat XI*) aus Nitromethan mit Äther konnte keine einheitliche Verbindung erhalten werden. — Die alkalische *Hydrolyse* des Salzes in Acetonitril mit 2*n* NaOH lieferte eine blaue, ätherlösliche, sehr unbeständige kristalline Verbindung, die sich nicht weiter reinigen ließ und deren Analyse zu keinem befriedigenden Ergebnis führte.

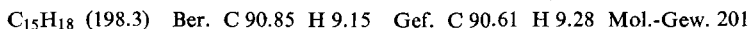
1.3-Ditropyl-azulen (IX) und Tropylum-perchlorat: In eine Lösung von 0.85 g (5 mMol) *Tropylum-perchlorat* in 10 ccm absol. Nitromethan tropft man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eine Lösung von 1.54 g (5 mMol) des *Azulens IX* in 30 ccm absol. Nitromethan. Nach ca. 2 Stdn. wird die Reaktionslösung mit 100 ccm absol. Äther versetzt. Dabei fällt ein blauschwarzer kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Das Reaktionsprodukt (vermutlich *Perchlorat XIII*) zeigt die gleichen Eigenschaften wie das voranstehend beschriebene Salz.

1.3-Ditryl-azulen (VIII) aus 1.3-Ditropyl-azulen (IX): Zu einer Lösung von 1.23 g (4 mMol) *1.3-Ditropyl-azulen* in 60 ccm absol. Acetonitril gibt man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2.5 g (8 mMol) *Trityl-fluorborat* in 20 ccm absol. Acetonitril. Aus der grünen Reaktionslösung fallen rasch graublau Kristalle aus, die abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert werden. Man erhält 1.3 g (54%) blaue Kristalle vom Schmp. 282°, die durch Spektrum und Mischschmelzpunkt als VIII identifiziert wurden.

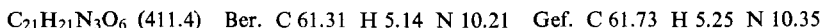
1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluorborat (XIV). — 3.26 g (17 mMol) Triäthylxonium-fluorborat²⁰⁾ und 2.72 g (16 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹⁾ werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 15 ccm absol. Methylenchlorid gelöst und langsam auf 110° erhitzt. Dabei destilliert das Lösungsmittel zusammen mit dem sich bildenden Äther ab. Das zunächst dunkelbraune Gemisch erstarrt zu einer hellbraunen Kristallmasse, die nach dem Erkalten aus 15 ccm absol. Äthylenchlorid umkristallisiert wird. Man erhält 3.4 g (76%) des Salzes XIV in gelblichen Kristallen vom Schmp. 149–150° (Zers.).



1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XV). — 5.72 g (20 mMol) des Salzes XIV werden in 50 ccm wäbr. Aceton gelöst. Die violettblaue Lösung wird mit Petroläther und Wasser versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand an Al₂O₃¹⁷⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Petroläther chromatographiert. Das Eluat befreit man vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand i. Hochvak. Es werden 3.4 g (86%) XV vom Sdp. 82–88°/10⁻⁴ Torr als violettblaues Öl erhalten, das langsam zu blauen Kristallen vom Schmp. 35–36° erstarrt. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 680 (98), 573 (423) m μ (ϵ).

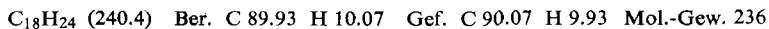


Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. 148–149° (aus Äthanol).

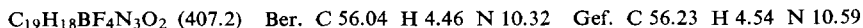


Darstellung wasserfreier ätherischer Borfluorwasserstoffsäure⁹⁾: Zu 284 g (2 Mol) Borfluorid-ätherat gibt man unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung (Eis/Kochsalz) in kleinen Anteilen 40 g (2 Mol) wasserfreie Flußsäure. Die Reaktion läßt sich gut in Polyäthylen-Gefäßen durchführen. Man erhält so eine ca. 54-proz. Lösung von Borfluorwasserstoffsäure in Äther.

1.3-Di-tert.-butyl-azulen⁹⁾. — Zu einer Lösung von 5.12 g (40 mMol) Azulen und 68 g tert.-Butanol in 150 ccm Äther tropft man unter Rühren 60 ccm einer 54-proz. Lösung von Borfluorwasserstoffsäure in Äther. Dabei erwärmt sich die Mischung. Nach ca. 24 Stdn. wird mit Wasser neutral gewaschen, die ätherische Phase über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der blaue Rückstand an Al₂O₃¹⁷⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther (Sdp. 60–70°) chromatographiert. Der nach dem Eindampfen des Eluats verbleibende feste Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Es werden 6.5 g (67%) 1.3-Di-tert.-butyl-azulen in langen, dunkelblauen Prismen vom Schmp. 96–97° erhalten. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 762 (77), 685 (207), 628 (270), 584 (204) m μ (ϵ).



4.6.8-Trimethyl-azulen und p-Nitro-benzoldiazonium-fluorborat: 4 g (17 mMol) p-Nitrobenzoldiazonium-fluorborat, gelöst in 50 ccm absol. Acetonitril, gibt man zu einer Lösung von 3 g (18 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹⁾ in 40 ccm absol. Acetonitril. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus Nitromethan erhält man das Fluorborat XVIII in rotbraunen Nadeln, die sich oberhalb 200° zersetzen. Ausbeute 6.2 g (90%).



²⁰⁾ H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] 154, 83 (1940).

1-[p-Nitro-phenylazo]-4.6.8-trimethyl-azulen (XIX). — 1 g des *Fluoroborats XVIII* werden in 100 ccm Chloroform suspendiert und mit 75 ccm $2n$ Na_2CO_3 hydrolysiert. Die Chloroformphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand zunächst aus Äthanol, dann aus Ligroin um. XIX wird in dunklen Blättchen mit hellgrünem, metallischem Oberflächenglanz erhalten; Schmp. 219° . — Absorptionsmaximum in Benzol: $477 (29.3 \cdot 10^3) \text{ m}\mu (\epsilon)$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (319.4) Ber. C 71.45 H 5.37 N 13.16 O 10.02
Gef. 71.41 5.48 13.13 10.27

1-Acetyl-3-[p-nitro-phenylazo]-4.6.8-trimethyl-azulen (XXII). — Eine Lösung von 1.3 g (5 mMol) *1.3-Diacetyl-4.6.8-trimethyl-azulen* (XX) ²¹⁾ in 30 ccm absol. Acetonitril wird zu einer Lösung von 1.21 g (5 mMol) *p-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat* in 30 ccm absol. Acetonitril gegeben. Die nach kurzer Zeit ausfallenden roten Nadeln werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das dem Salz XVIII entsprechende, in *3-Stellung acetylierte Salz* vom Schmp. 208° (Zers.) wird in einer Ausbeute von 1.75 g (95%) erhalten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_3$ (449.2) Ber. C 56.15 H 4.49 N 9.36 Gef. C 56.17 H 4.58 N 10.00

1 g dieses *Fluoroborats* wird in der für XIX beschriebenen Weise in die Verbindung *XXII* übergeführt. Man erhält 0.25 g (30%) gelbgrüne, metallisch glänzende Nadeln vom Schmp. $195-196^\circ$ (Zers.). — Absorptionsmaximum in Benzol: $467 (30 \cdot 10^3) \text{ m}\mu (\epsilon)$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (361.4) Ber. C 69.79 H 5.30 N 11.63 O 13.28
Gef. 70.15 5.30 11.70 13.60

1-Trityl-3-[p-nitro-phenylazo]-azulen (XXI). — Analog der Darstellung von XXII aus *1.3-Ditrityl-azulen* (VIII) mit *p-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat*. Aus Benzol tiefgrüne, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp. 295° (Zers.). — Absorptionsmaximum in Benzol: $483 (31.7 \cdot 10^3) \text{ m}\mu (\epsilon)$.

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (519.6) Ber. C 80.90 H 4.85 N 8.09 O 6.16
Gef. 80.90 4.98 8.11 6.18

1-tert.-Butyl-3-[p-nitro-phenylazo]-azulen (XXIV). — Analog der Darstellung von XXII aus *1.3-Di-tert.-butyl-azulen* (XXIII) mit *p-Nitro-benzoldiazonium-fluoroborat*. Man kann zunächst das *3-tert.-Butyl-Derivat des Salzes XVIII* in rotvioioletten, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. $228-234^\circ$ (Zers.) isolieren.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{N}_3\text{O}_2$ (421.2) Ber. C 57.02 H 4.79 N 9.97 Gef. C 57.63 H 4.87 N 9.56

Durch alkalische Hydrolyse wird daraus *XXIV* erhalten. Braunschwarze, feine Nadeln vom Schmp. $241-244^\circ$ (aus Ligroin). — Absorptionsmaximum in Benzol: $484 (33.2 \cdot 10^3) \text{ m}\mu (\epsilon)$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (333.4) Ber. C 72.06 H 5.74 N 12.61 Gef. C 72.40 H 5.69 N 12.12

1.3-Diacetyl-azulen (XXV). — a) aus *1.3-Di-tert.-butyl-azulen* (XXIII): Eine Mischung von 0.38 g (1.6 mMol) des Azulens XXIII, 0.34 g (4.3 mMol) *Acetylchlorid* und 1.2 g (9 mMol) wasserfreiem *Aluminiumchlorid* in 30 ccm CCl_4 wird unter intensivem Rühren 4 Stdn. auf 55° erwärmt, nach dem Erkalten mit Eiswasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert.

²¹⁾ K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961), nachstehend.

Die ätherische Phase wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über Na_2SO_4 und chromatographiert den nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand an Al_2O_3 ¹⁷⁾ (sauer, Aktiv.-Stufe IV) zunächst mit Petroläther zur Entfernung des nicht umgesetzten Azulens XXIII (33%), dann mit Äther. Das ätherische Eluat liefert nach dem Eindampfen 78 mg (23%) rote Kristalle vom Schmp. 185–187° (aus Aceton), die mit dem aus Azulenen und Acetylchlorid gewonnenen 1.3-Diacetyl-azulen^{10b)} identisch sind; Misch-Schmp. 185°.

b) aus 1.3-Diisopropyl-azulen²¹⁾: Analog der unter a) beschriebenen Darstellung von XXV. Ausbeute 51% d. Th.

1-Oximino-azulenium-perchlorat (XXVIb). — Im Dreihals-Frittengefäß (Abb. 7) tropft man unter Reinststickstoff und Rühren zu einer Suspension von 1.43 g (11 mMol) Nitrosyl-perchlorat²²⁾ in 30 ccm absol. Nitromethan bei Kühlung (Methanol/Trockeneis) eine Lösung von 1.28 g (10 mMol) Azulen in 30 ccm absol. Nitromethan. Aus der hellgelben Lösung fallen gelbgrüne Kristalle aus, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute 1.1 g (43%). Das Salz XXVIb zersetzt sich rasch, auch unter Reinststickstoff.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNO}_5$ (257.6) Ber. Cl 13.76 Gef. Cl 13.42

1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat. — Analog der Darstellung von XXVIb. Als Lösungsmittel kann hier Acetonitril verwendet und die Umsetzung bei –45° durchgeführt werden. Aus Nitromethan gelbe Kristalle vom Schmp. 190–195° (Zers.). Ausbeute 77% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClNO}_5$ (299.7) Ber. Cl 11.83 Gef. Cl 11.72

1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-chlorid. — Eine Lösung von 5 g (29 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹⁾ in 150 ccm Aceton versetzt man mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser und läßt in diese Mischung unter Eiskühlung und intensivem Rühren 80 ccm 2*n* HCl einlaufen. Die Farbe der Mischung schlägt dabei rasch von Violett über Grün nach Gelb um, und gelbe Nadeln fallen aus. Nach beendeter Reaktion wird der Kristallbrei abgesaugt, mit Wasser und wenig Aceton gewaschen und über CaCl_2 i. Vak. getrocknet. Man erhält gelbe Nadeln, die sich oberhalb 150° zersetzen. Ausbeute 6.38 g (92%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (235.7) Ber. Cl 15.00 Gef. Cl 14.20

Anstelle von 2*n* HCl kann man auch 60-proz. Perchlorsäure verwenden und erhält dann das gegenüber dem Chlorid stabilere Perchlorat, das mit dem aus 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹⁾ und Nitrosyl-perchlorat gewonnenen Produkt identisch ist.

1-Nitroso-4.6.8-trimethyl-azulen. — Die Lösung von 2 g 1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat in 300 ccm Wasser wird in einem Scheidetrichter mit 100 ccm Benzol überschichtet und mit 50 ccm 2*n* Natriumacetat-Lösung versetzt. Nach kurzem Schütteln trennt man die rote Benzolphase ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., so zersetzt sich die Nitrosoverbindung, und man erhält rotbraune Produkte, die sich in Benzol nicht mehr lösen. Auch aus Äther, Petroläther oder Methylenchlorid läßt sich die Substanz, selbst bei 0°, nicht rein isolieren.

²²⁾ K. A. HOFMANN und A. ZEDTWITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2031 (1909).

1-Amino-azulen. — a) 2.57 g (10 mMol) *1-Oximino-azulenium-perchlorat* (XXVIb) suspendiert man in einer Mischung von 100 ccm Aceton und 100 ccm 2*n* HCl. Dazu gibt man unter Rühren und Eiskühlung 4 g Zinkstaub in kleineren Anteilen. Die violette Lösung wird dann mit 200 ccm Wasser und 200 ccm 2*n* Ammoniak versetzt und mit Benzol extrahiert. Die blaue Benzolphase wäscht man mit Wasser, trocknet sie über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. Der Rückstand wird rasch in wenig Petroläther gelöst und die Lösung auf -50° abgekühlt. Dabei fällt das 1-Amino-azulen in blaugrünen Kristallen aus, die abgesaugt und i. Vak. getrocknet werden. Schmp. $92-94^{\circ}$ (Lit.¹³): $94-95^{\circ}$. Ausbeute 0.78 g (55%). Das Amin zersetzt sich in Substanz rasch und ist in unpolaren Lösungsmitteln weitgehend stabil, nicht dagegen in polaren.

C₁₀H₉N (143.2) Ber. C 83.87 H 6.33 N 9.79 Gef. C 83.87 H 6.33 N 9.25

b) *1-Nitro-azulen* wird in der für XXVIb beschriebenen Weise reduziert. Man erhält das 1-Amino-azulen hierbei in einer Ausbeute von 65% d. Th.

1-Acetamino-azulen. — Zu einer Lösung von 1.43 g (10 mMol) *1-Amino-azulen* in 50 ccm Benzol gibt man 5 ccm Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat. Nach kurzer Reaktionszeit wird die violette Mischung mit Wasser gewaschen, die Benzolphase über Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographiert man an Al₂O₃¹⁷⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Methylenchlorid. Nach dem Eindampfen des Eluats wird der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Blaue Blättchen vom Schmp. $146-147^{\circ}$ (Lit.¹³): $146-147^{\circ}$. Ausbeute 1.58 g (85%).

C₁₂H₁₁NO (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.56 H 5.81 N 7.72

1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen. — Die Suspension von 4.7 g (20 mMol) *1-Oximino-4.6.8-trimethyl-azulenium-chlorid* in einer Mischung von 30 ccm Aceton und 100 ccm 2*n* HCl versetzt man unter Eiskühlung mit 7 g Zinkstaub in kleinen Anteilen. Nach kurzer Zeit fällt aus der purpurroten Mischung ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt und in Aceton gelöst wird. Man filtriert die Acetonlösung vom Zinkstaub ab, versetzt mit 100 ccm Wasser und 200 ccm Benzol und schüttelt mit 50 ccm 2*n* Ammoniak. Die grüne Benzolphase wird mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand liefert nach der Chromatographie an Al₂O₃¹⁷⁾ (basisch, Aktiv.-Stufe III) mit Äther/Benzol (2:1) blaugrüne Kristalle vom Schmp. $78-82^{\circ}$. Durch Sublimation i. Hochvak. erhält man grüne Nadeln vom Schmp. $81-82^{\circ}$. Ausbeute 50% d. Th. — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 656 (388) m μ (ϵ).

C₁₃H₁₅N (185.3) Ber. C 84.28 H 8.16 N 7.56 Gef. C 84.79 H 8.27 N 7.42

1-Acetamino-4.6.8-trimethyl-azulen. — Analog der Darstellung des 1-Acetamino-azulens. Dunkelblaue Nadeln vom Schmp. $181-182^{\circ}$ (aus Methanol). Ausbeute 73% d. Th. — Absorptionsmaximum in Benzol: 560 (492) m μ (ϵ).

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.52 N 6.16 Gef. C 78.44 H 7.59 N 6.30

N-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-N'-phenyl-harnstoff (XXVIII). — Zur Lösung von 0.8 g (4.3 mMol) *1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen* in 100 ccm absol. Benzol gibt man 0.5 g (4.6 mMol) *Phenylisocyanat*, gelöst in 50 ccm absol. Benzol. Nach ca. 1 Stde. wird die blaurote Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der graublau Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Hellblaue, glänzende Nadeln vom Schmp. 260°. Ausbeute 0.2 g (14%). — Absorptionsmaximum in Chloroform: 540 (628) m μ (ϵ).

C₂₀H₂₀N₂O (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.21 Gef. C 78.89 H 6.77 N 9.21

N-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-4.6.8-trimethyl-azulen-(1)-aldimin (XXIX). — Zu einer Lösung von 1.98 g (10 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)¹⁸) in 10 ccm Pyridin tropft man eine Lösung von 3.7 g (20 mMol) 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen in 20 ccm Pyridin. Nach 24 Stdn. wird die rote Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mehrmals aus Benzol umkristallisiert. Schwarzgrüne Nadeln vom Schmp. 235–236°. Ausbeute 2.1 g (58%). — Absorptionsmaximum in Benzol: 456 (29.6 · 10³) m μ (ϵ).

C₂₇H₂₇N (365.5) Ber. C 88.72 H 7.45 N 3.83 Gef. C 88.91 H 7.29 N 3.90

N-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-*p*-nitro-benzaldimin (XXX). — Aus 1-Amino-4.6.8-trimethyl-azulen und *p*-Nitro-benzaldehyd analog der Darstellung von XXIX. Dunkelgrüne, glänzende Kristalle vom Schmp. 208°. Ausbeute 17% d. Th. — Absorptionsmaximum in Benzol: 482 (25.6 · 10³) m μ (ϵ).

C₂₀H₁₈N₂O₂ (318.4) Ber. C 75.49 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.23 H 5.69 N 8.81

l-[α -Hydroxy-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XXXII). — a) aus 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹) und Acetyl-fluoroborat: Im Dreihals-Frittengefäß (Abb. 7) tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 1.4 g (21 mMol) Borfluorid in 20 ccm absol. Nitromethan 3.0 g (49 mMol) Acetylfluorid in 5 ccm absol. Nitromethan²³). Zu dieser Mischung läßt man unter Eiskühlung eine Lösung von 3.4 g (20 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹) in 20 ccm absol. Benzol tropfen. Nach Zusatz von 200 ccm absol. Benzol fallen aus der hellbraunen Lösung gelbe Kristalle aus, die mit Benzol gewaschen werden. Durch Umfällen aus Nitromethan/Toluol erhält man das Salz in langen gelben Kristallnadeln vom Schmp. 80–85°. Ausbeute 0.95 g (16%).

C₁₅H₁₇BF₄O (300.0) Ber. BF₄ 28.93 Gef. BF₄ 28.90

Das Salz ist sehr hygroskopisch und wird bereits an der Luft, schneller in Gegenwart von Wasser hydrolysiert. Man erhält dabei *l*-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XXXIII) vom Schmp. 70°, das sich mit einem durch Acetylierung von 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹) hergestellten Präparat²¹) als identisch erwies.

b) aus *l*-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen und Borfluorwasserstoffsäure: Eine Lösung von 0.42 g (2 mMol) *l*-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen²¹) in 30 ccm absol. Äther versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit 1 ccm 54-proz. äther. Borfluorwasserstoffsäure. Dabei färbt sich die zunächst rote Lösung sofort gelb, und gelbe Kristalle fallen aus. Diese werden mit absol. Äther gewaschen und aus Nitromethan/Toluol umgefällt. Man erhält gelbe Nadeln vom Schmp. 80–85°, die mit dem unter a) dargestellten Salz identisch sind.

l-Phenylmercapto-4.6.8-trimethyl-azulen (XXXV). — Im Dreihals-Frittengefäß (Abb. 7) tropft man unter Reinstickstoff und Rühren 2.9 g (20 mMol) Benzolsulfensäurechlorid²⁴) langsam in eine mit Methanol/Trockeneis auf –50° gekühlte Lösung von 3.4 g (20 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹) in 40 ccm absol. Äther. Dabei entfärbt sich die zunächst violette

²³) F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 331 (1943).

²⁴) H. LECHER und F. HOLSCHNEIDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 755 (1924).

Azulen-Lösung und wird am Ende der Reaktion wieder rotviolett. Dann wird der Äther bei Raumtemperatur i. Vak. entfernt und der violette Rückstand mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Violette Kristalle vom Schmp. 88–91°. Ausbeute 3 g (54%). — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 538 (525) m μ (ϵ).

C₁₉H₁₈S (278.4) Ber. C 81.81 H 6.51 S 11.35 Gef. C 82.38 H 6.26 S 11.65

1.3-Bis-phenylmercapto-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu einer Lösung von 7.6 g (53 mMol) Benzolsulfensäurechlorid²⁴) in 30 ccm absol. Äther tropft man unter Reinststickstoff und Rühren bei –50° eine Lösung von 4.5 g (26.5 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹) in 40 ccm absol. Äther. Dabei fällt ein ziegelroter Niederschlag aus, der aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausbeute 4.4 g (86%) violette Kristalle vom Schmp. 125–126°. — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 545 (590) m μ (ϵ).

C₂₅H₂₂S₂ (386.5) Ber. C 77.68 H 5.74 S 16.55
Gef. 77.70 5.70 16.19 Mol.-Gew. 364

Zur Kenntnis der Azulene, VII*

1- BZW. 3-ALKYLIDEN-AZULENIUM-SALZE

VON KLAUS HAFNER, HEINRICH PELSTER** und JOACHIM SCHNEIDER***

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 26. September 1961

Aus 1- bzw. 3- α -Hydroxy-, Alkoxy- oder Aminoalkyl-azulenen und komplexen Säuren erhält man 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze X. Diese entstehen auch durch Kondensation von Azulenen mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden oder Ketonen, deren Derivaten sowie mit Orthoestern in Gegenwart von ätherischer Borfluorwasserstoffsäure. Die Anwendung der in ihren Eigenschaften den Tropylium-Salzen verwandten Azulenderivate als Alkylierungsmittel macht zahlreiche neue Azulene und von diesen sich ableitende Ringsysteme leicht zugänglich.

In der voranstehenden Mitteilung berichteten wir über Azulenium-Salze als isolierbare Zwischenprodukte der elektrophilen Substitution des bicyclischen Azulen-Systems. Ihre Existenz bringt die nahe Beziehung des Azulens zum Tropylium-Kation zum Ausdruck. In jedem Falle entsteht zunächst ein Azulenium-Salz vom

*) VI. Mitteilung: K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. 650, 42 (1961), voranstehend.

**) Dissertation H. PELSTER, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

***) Teil der Diplomarbeit J. SCHNEIDER, Univ. Marburg (Lahn) 1958.