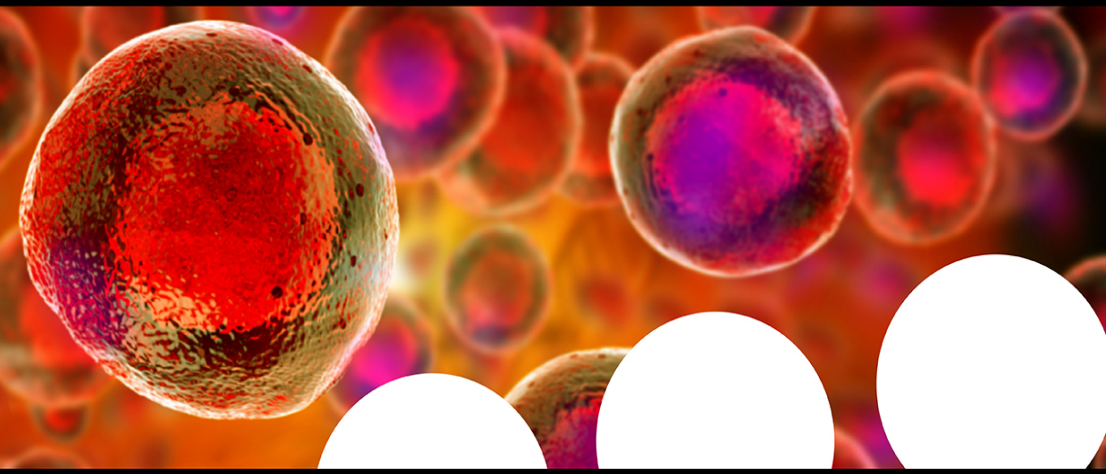
WILEY-VCH

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

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) mμ (ε).

$C_{19}H_{18}S$ (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) *Benzolsulfensäurechlorid*[24] 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-azulen*[19] 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) mμ (ε).

$C_{25}H_{22}S_2$ (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.

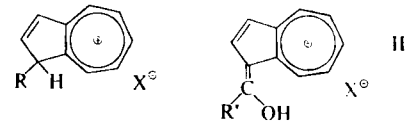
In der voranstehenden Mitteilung berichteten wir über Azulenium-Salze als isolierbare Zwischenprodukte der elektrophilen Substitution des bicyclischen Azulen-Systems. Ihre Existenz bringt die nahe Beziehung des Azulens zum Tropylium-Kation zum Ausdruck. In jedem Falle entsteht zunächst ein Azulenium-Salz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

---

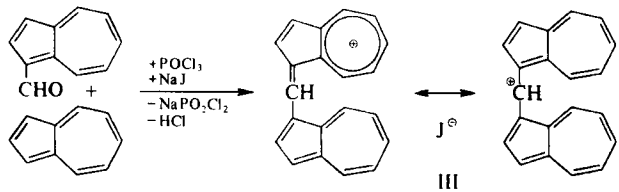
*) VI. Mitteilung: K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961), voranstehend.
**) Dissertation H. PELSTER, Univ. Marburg (Lahn) 1960.
***) Teil der Diplomarbeit J. SCHNEIDER, Univ. Marburg (Lahn) 1958.

Hafner, Klaus: Zur Kenntnis der Azulene, VII. 1-bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze
aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 650, Jahrgang 1961, Nr. 1
Copyright © 1961 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Typ I, das, sofern der Rest R eine Nitroso- oder Acylgruppe ist, durch den Übergang in die tautomere Form, z. B. II, eine Stabilisierung erfährt.

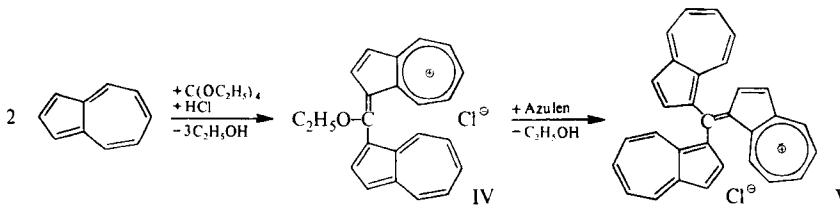


Zu ähnlichen Salzen, in denen formal ein Fulven-System einem Tropylium-Kation angegliedert ist, gelangten wir auch durch Protonierung sowie Alkylierung[1] von 1- bzw. 3-Acyl-azulenen mit Protonensäuren bzw. Triäthyloxonium-fluoroborat, ferner durch Kondensation der Azulene mit Azulen-aldehyden-(1) bzw. -(3) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid. Dabei erhält man mesomeriestabilisierte, blauviolette, wasserlösliche Farbsalze der allgemeinen Formel III. Wir berichteten über die Dar-



stellung dieser *Polymethin-Salze* bereits vor einiger Zeit[2]. Da in jüngster Zeit E. C. Kirby und D. H. Reid[3] zahlreiche Verbindungen vom Typ III in der von uns beschriebenen Weise synthetisierten, sollen hier nur noch die über die Mitteilungen dieser Autoren hinausgehenden Ergebnisse unserer Untersuchung berücksichtigt werden.

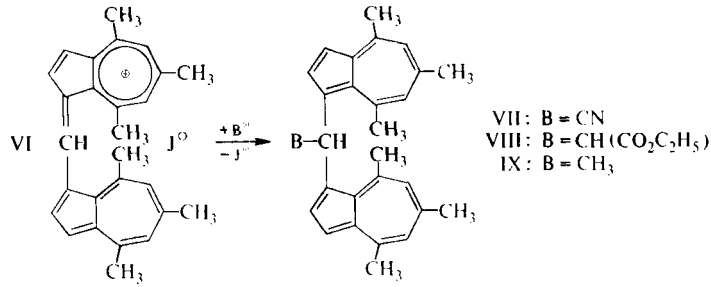
Durch Umsetzung von *Orthokohlensäuretetraäthylester* mit Azulen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid gelangten wir zu dem Di-[azulyl-(1)]-äthoxy-methyl-Kation IV, das als Jodid in reiner Form isoliert werden konnte. Wird die Kondensation des Azulens mit dem Orthoester in Anwesenheit von Chlorwasserstoff durchgeführt, so reagiert das auch in diesem Falle sicher zunächst entstehende Farbsalz IV mit einem



[1] K. Hafner und C. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 (1959).
[2] K. Hafner, Angew. Chem. **70**, 419 (1958).
[3] E. C. Kirby und D. H. Reid, J. chem. Soc. [London] **1960**, 494; **1961**, 1724; Tetrahedron Letters **1960**, Nr. 27, S. 1.

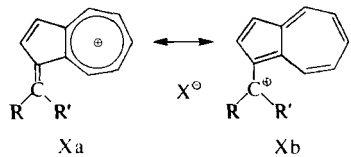
weiteren Mol. Azulen zu dem Tri-[azulyl-(1)]-methyl-chlorid (V), das auch als Perchlorat gewonnen wurde.

Die Umsetzung der Polymethin-Salze III mit *nucleophilen Agenzien* führt zu Derivaten der Di-[azulyl(1)]-methane. So reagiert Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-methyl-jodid (VI) mit Kaliumcyanid glatt zu Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-acetonitril (VII). Mit Natrium-malonester erhält man aus VI den Dicarbonsäureester VIII, dessen alkalische Verseifung unter Decarboxylierung zum Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-äthan (IX) führt.



Ähnliche Azulen-Farbsalze erhielten neuerdings auch J. POPPE und W. TREIBS[4] durch Kondensation von Azulen mit 2-Formylmethylen-Verbindungen N-haltiger Heterocyclen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid, ferner CH. JUTZ[5] aus Azulenen und Azulen-(1)-polyenalen ebenfalls mit Phosphoroxychlorid und schließlich E. C. KIRBY und D. H. REID[6] aus Azulenen und heterocyclischen bzw. *p*-substituierten aromatischen Aldehyden mit Perchlorsäure sowie aus 1-Formyl-azulenen und den quartären Salzen methylierter N-Heterocyclen.

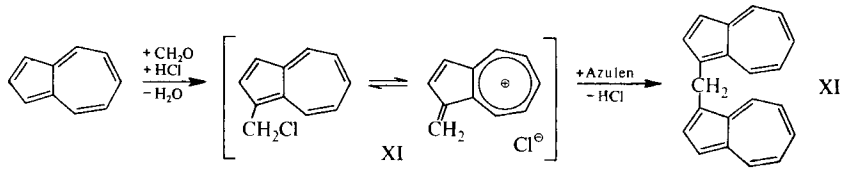
Entsprechend diesen in hohem Maße durch Mesomerie stabilisierten Salzen sollten auch *einfache 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze*[7] vom Typ X, denen als Alkylierungsmittel ein besonderes Interesse zukommen dürfte, zugänglich sein.



D. H. REID und Mitarbb.[8] berichteten über die Darstellung des 1-Benzyliden-guajazulenium-chlorids aus Benzaldehyd und Guajazulen in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Das Salz konnte jedoch so nicht in reiner Form erhalten werden, und die mit ihm durch-

[4] E. J. POPPE und W. TREIBS, Naturwissenschaften **45**, 517 (1958).
[5] CH. JUTZ, Deutsche Auslege-Schrift 1079629 v. 14. 4. 1960.
[6] E. C. KIRBY und D. H. REID, J. chem. Soc. [London] **1960**, 494; **1961**, 163.
[7] K. HAFNER und H. PELSTER, Angew. Chem. **72**, 781 (1960).
[8] D. H. REID, W. H. STAFFORD, W. L. STAFFORD, G. MCLENNAN und A. VOIGT, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1110.

geführten Reaktionen verliefen zumeist unübersichtlich. Mit Perchlorsäure gewannen E. C. KIRBY und D. H. REID[6] das entsprechende stabilere Perchlorat, das sie jedoch nicht näher untersuchten. Die gleiche Kondensationsreaktion mit aliphatischen Aldehyden und Ketonen versagte bei diesen Autoren*). Auch W. SENF[9] sowie H. ARNOLD und K. PAHLS[10] gelangten nicht zum gewünschten Erfolg, als sie durch Chlormethylierung von Azulenen die Grundkörper der 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze, z. B. das 1-Methylen-azulenium-chlorid (XI), darzustellen versuchten. Dabei alkyliert das zunächst entstehende hochreaktionsfähige Azulenium-Salz XI sogleich das Azulen unter Bildung von Di-[azulyl-(1)]-methan (XII).

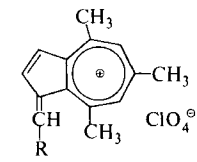


Ausgehend von der Beobachtung[11], daß Carbonium-Salze in Gegenwart nicht polarisierbarer Anionen eine gewisse Stabilisierung erfahren, gelang es, zahlreiche, insbesondere aliphatisch substituierte 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze (X: R = Alkyl, H;R′ = Alkyl, Aryl) darzustellen und deren Reaktionen näher zu untersuchen.

1- BZW. 3-ALKYLIDEN-AZULENIUM-SALZE[7]

Darstellung

In sehr einfacher Weise lassen sich die durch Reduktion der 1- bzw. 3-Acyl-azulene mit $LiAlH_4$ oder GRIGNARD-Verbindungen gewonnenen *1- bzw. 3-[α-Hydroxy-alkyl]-azulene*[1] mit 70-proz. *Perchlorsäure* in Äther in die 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-perchlorate überführen. So konnten wir das 1-Äthyliden- und das 1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat (XIII bzw. XIV) in Ausbeuten von 70—90% d. Th. kristallin darstellen. — Analog gelingt es auch, 1- bzw. 3-[α-Alkoxy-alkyl]-azulene sowie 1- bzw. 3-[α-Amino-alkyl]-azulene unter Eliminierung der funktionellen Gruppe in die entsprechenden 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze überzuführen. Anstelle von 70-proz. Perchlorsäure bewährt sich hierbei besonders die durch Mischen äquimolarer Mengen von Borfluorid-ätherat und wasserfreier Flußsäure leicht zugängliche *wasserfreie Borfluorwasserstoffsäure*[7, 12].



XIII : R = CH_3
XIV : R = C_6H_5

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (21. 12. 1961): Kürzlich berichteten auch E. C. KIRBY und D. H. REID, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3579, nach Erscheinen unserer Mitteilung[7], jedoch ohne diese zu zitieren, über aliphatische 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze.

9) W. SENF, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1959.

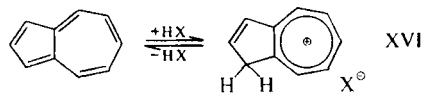
10) H. ARNOLD und K. PAHLS, Chem. Ber. **89**, 121 (1956).

11) H. MEERWEIN, K. BODENBENNER, P. BORNER, F. KUNERT und K. WUNDERLICH, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960); vgl. auch H. MEERWEIN, ebenda **455**, 227 (1927).

12) K. HAFNER und H. PELSTER, Angew. Chem. **73**, 342 (1961); siehe auch Zit.*), auf S. 62.

Eine besonders universelle Darstellungsmethode für zahlreiche 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze fanden wir — wie bereits kurz mitgeteilt[7] — in der Kondensation von Azulenen mit aliphatischen und aromatischen *Carbonylverbindungen* in Gegenwart von wasserfreier ätherischer *Borfluorwasserstoffsäure*. Diese Reaktion ist der durch Protonen katalysierten Aldolkondensation[13] analog und verläuft nach folgendem Schema: Zunächst wird das Azulen durch die protonierte Carbonylverbindung XV elektrophil in 1- bzw. 3-Stellung unter Bildung eines 1- bzw. 3-[α-Hydroxyalkyl]-azulens XVI substituiert, das dann sogleich, wie bereits beschrieben, mit Borfluorwasserstoffsäure das Salz X liefert.

Die Borfluorwasserstoffsäure bewirkt neben der Aktivierung der Carbonylkomponente auch eine Protonierung des Azulens unter Bildung des isolierbaren, farblosen Azulenium-fluoroborats (XVII, X = BF_4). Da zwischen dem Azulen und der Säure ein echtes Säure-Basen-Gleichgewicht[14] besteht, das weitgehend auf der Seite des Salzes XVII liegt, ist die Konzentration an freiem Azulen ständig nur gering. Dadurch wird die Reaktion des gebildeten 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salzes X mit noch nicht umgesetztem Azulen zum Di-azulyl-methan-Derivat XII praktisch vollständig unterbunden.



XVII

Dieser Vorgang gleicht der Diazotierungsreaktion aromatischer Amine, bei der das Amin ebenfalls zum größten Teil als Salz vorliegt, wodurch eine Kupplung des entstehenden Diazonium-Salzes mit freiem Amin verhindert wird[15].

In der beschriebenen Weise lassen sich aliphatische *Aldehyde* (mit Ausnahme von Formaldehyd) und aromatische Aldehyde mit Azulenen, die in 1- oder 3- sowie aus sterischen Gründen in 2- oder 4- bzw. 8-Stellung unsubstituiert sind, in die entsprechenden 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze überführen.

Aliphatische Ketone liefern nur mit solchen Azulenen Azulenium-Salze, bei denen die zur 1- bzw. 3-Stellung benachbarte 4- bzw. 8- und die 2-Stellung unbesetzt sind, da andernfalls aus sterischen Gründen die den Salzen vom Typ X eigene Mesomeriestabilisierung gemäß den Grenzformen Xa und Xb aufgehoben wird. Eine planare

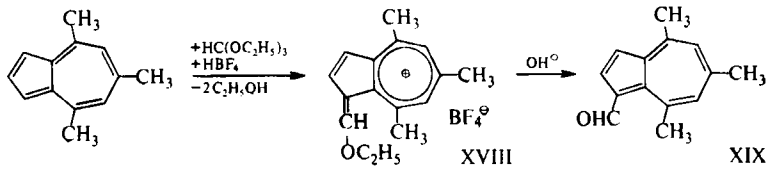
[13] J. HINE, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1960, S. 249.

[14] PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER und S. WEBER, Helv. chim. Acta **35**, 1036 (1952); E. HEILBRONNER und M. SIMONETTA, ebenda **35**, 1049 (1952).

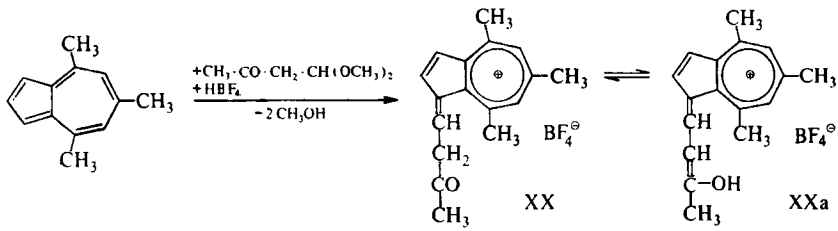
[15] D. W. ADAMSON und J. KENNER, J. chem. Soc. [London] **1934**, 838.

Anordnung des Alkylidenrestes in der Ebene des bicyclischen Systems gemäß Xa ist nämlich bei nachbarständig substituierten Azulenen nicht mehr möglich. — So gelingt es, Aceton mit dem unsubstituierten Azulen zu 1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat zu kondensieren, während die gleiche Reaktion mit 4.6.8-Trimethyl-azulen versagt. Aromatische Ketone, wie Benzophenon, lassen sich nach diesem Verfahren nicht mit Azulenen umsetzen.

Auch verschiedene *Derivate von Carbonylverbindungen* konnten mit Azulenen in Gegenwart von Borfluorwasserstoffsäure in die zu erwartenden Salze übergeführt werden[3]. Wir erhielten z. B. aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und Orthoameisensäure-triäthylester unter intermediärer Bildung des von H. MEERWEIN und Mitarbeitern[16] beschriebenen Diäthoxy-carbonium-fluoroborats das bereits früher[1] durch Alkylierung von 4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd mit Triäthyloxonium-fluoroborat dargestellte 1-Äthoxymethylen-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XVIII), das bei



der alkalischen Hydrolyse den entsprechenden Aldehyd XIX liefert. Mit Acetyl-acetaldehyd-dimethylacetal läßt sich 4.6.8-Trimethyl-azulen zum 1-[β-Acetyl-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XX) umsetzen. Eine Kondensation des Azulens mit der Ketogruppe ist hierbei aus sterischen Gründen nicht möglich.



Die bisher von uns dargestellten 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-fluoroborate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Alle diese Salze sind farbig. Während die braunen bis roten 1- bzw. 3-Benzyliden-azulenium-fluoroborate thermisch recht stabil sind und sich aus Nitromethan oder Eisessig umkristallisieren lassen, bilden die mit aliphatischen Carbonylverbindungen gewonnenen, meist gelben Salze thermisch weniger stabile Kristalle, die nur unterhalb Raumtemperatur längere Zeit haltbar sind. Je mehr das α-C-Atom des Alkylidenrestes durch Substituenten oder benachbarte Gruppen

[16] H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956); vgl. auch Zit.[11]

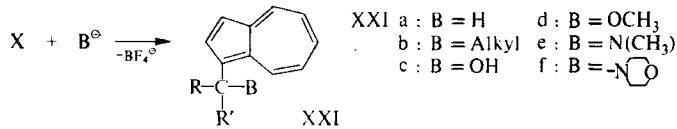
Tabelle 1. Dargestellte 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze

Verbindung	Schmp. (Zers.)	Aussehen	Absorptionsmaxima mμ (log ε)
1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat	131—132°	gelbe Nadeln	432(3.63), 377 (3.61)
1-Isopropyl-3-isopropyliden-azulenium-fluoroborat	150°	gelbe Kristalle	450 (3.66)
1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat	134—136°	gelbes Pulver	410 (3.61), 381 (3.51)
1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat (XIII)	156—159°	grüngelbes Pulver	
1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat	187—189°	braune Prismen	435 (4.32), 431 (4.33), 422 (4.35), 416 (4.36)
1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat (XIV)	205°	rotbraune Kristalle	
1-Benzyl-3-benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat	169—171°	ziegelrote Prismen	457 (4.16), 414 (4.18), 401 (4.19), 393 (4.23), 386 (4.23)
1-Benzyliden-6-hydroxy-4.8-dimethyl-azulenium-fluoroborat	163—165°	rote Prismen	383 (4.27)
3-Benzyliden-guajazulenium-fluoroborat	147—149°	rote Prismen	457 (4.37), 380 (4.26)
1-Cinnamyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat	218—220°	rote Nadeln	485 (4.70)
1-[β-Acetyl-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XX)	121—124°	braunes Pulver	730 (2.96), 572 (3.04), 494 (4.26), 420 (4.02)

in 4- bzw. 8- oder 2-Stellung eingehüllt ist, ohne daß dabei jedoch die Möglichkeit zur Ausbildung der mesomeren Grenzform Xa verloren geht, um so stabiler sind diese Salze. Die tertiären Carbonium-Salze X (R, R′ = Alkyl) sind also stabiler als die sekundären (R = H, R′ = Alkyl). So ist das 1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat leicht zugänglich, während die Umsetzung des Azulens mit Acetaldehyd nicht zum Erfolg führte, da das hierbei zunächst entstehende 1-Äthyliden-azulenium-fluoroborat sofort polymerisiert. Dagegen läßt sich 1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat darstellen, da bei ihm die Reaktivität aus sterischen Gründen durch die den Carbonium-Kohlenstoff flankierende Methylgruppe in 8-Stellung herabgesetzt wird. Die geringere Reaktivität der 1- bzw. 3-Benzyliden-azulenium-Salze gegenüber den am α-C-Atom aliphatisch substituierten Vertretern beruht auf einer durch den Phenylkern bedingten größeren Mesomeriefähigkeit.

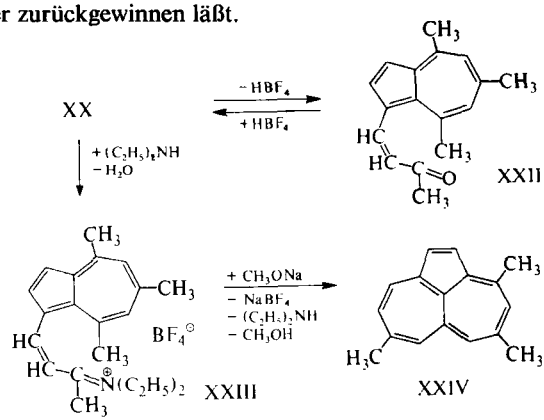
Reaktionen

Erwartungsgemäß reagieren die Salze vom Typ X, analog den Tropylium-Salzen[17], mit *nucleophilen Agenzien* überaus glatt unter Rückbildung des konjugierten bicyclischen Systems zu in α-Stellung substituierten 1- bzw. 3-Alkyl-azulenen XXI. Dies ermöglicht die Darstellung einer Vielzahl in 1- bzw. 3-Stellung substituierter Azulene, die bisher nur schlecht oder überhaupt nicht zugänglich waren. Durch Reduktion mit Lithiumalanat gelangt man in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 1- bzw. 3-alkylierten Azulenen XXIa, die durch einfache FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung des Azulens nicht zugänglich sind. Die Umsetzung der Salze mit GRIGNARD- oder alkalimetallorganischen Verbindungen führt ebenfalls zu 1- bzw. 3-Alkyl-azulenen XXIb.



Im Gegensatz zu den Angaben von D. H. REID und Mitarbb.[8], die bei der Umsetzung des 1-Benzyliden-guajazulenium-chlorids mit Natronlauge nur polymere Produkte erhielten, konnten wir die 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze durch *alkalische Hydrolyse* glatt in die entsprechenden 1-[α-Hydroxy-alkyl]-azulene XXIc verwandeln. Mit Natriummethylat entstehen die 1-[α-Methoxy-alkyl]-azulene XXId und mit Dimethylamin sowie Morpholin die entsprechenden MANNICH-Basen XXIe und XXIf. XXIc—f liefern mit Borfluorwasserstoffsäure, wie S. 66 beschrieben, die 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze zurück.

Die alkalische Hydrolyse des Kondensationsproduktes XX führt zum 1-[β-Acetyl-vinyl]-4.6.8-trimethyl-azulen (XXII), aus dem sich ebenfalls mit Borfluorwasserstoffsäure XX wieder zurückgewinnen läßt.



17) W. VON E. DOERING und H. KRAUCH, Angew. Chem. **68**, 661 (1956).

Mit sekundären Aminen reagiert das Salz XX zu XXIII. Dieses geht nach der früher[18] von uns beschriebenen Methode in Gegenwart von Natriummethylat eine intramolekulare Ringschlußreaktion ein unter Bildung des 2.4.7-Trimethyl-cyclopentadieno-heptalens (XXIV).

ABSORPTIONSSPEKTREN

Die visuellen Spektren (Abb. 1) der Di-[azulyl-(1)]-methyl-Carboniumsalze III, IV und VI lassen die charakteristischen Maxima der ihnen zugrunde liegenden Azulene nicht mehr erkennen. Wie die bekannten Polymethinfarbstoffe mit Heteroatomen besitzen auch sie nur *ein* ausgeprägtes Maximum ($\log \varepsilon = 5.07$), dessen Intensität beim Übergang zum Tri-[azulyl-(1)]-methyl-Carboniumsalz V stark sinkt ($\log \varepsilon = 4.20$). Im Gegensatz zu den Di-[azulyl-(1)]-methin-Salzen ist bei V nämlich, wie das STUART-BRIEGLEB-Kalottenmodell zeigt, eine planare Anordnung aller drei Azulenkerne um den zentralen Carbonium-Kohlenstoff nicht mehr möglich.

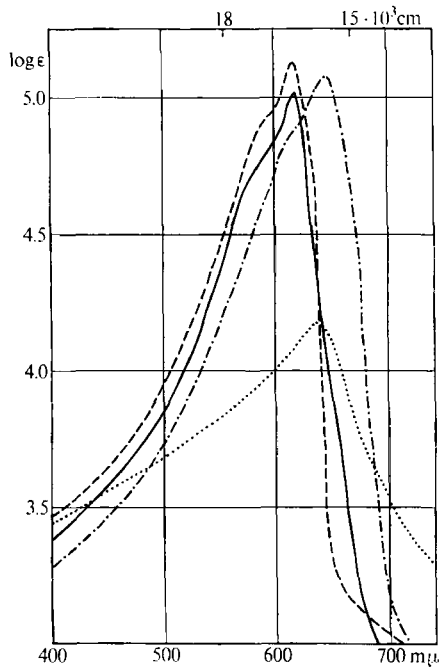


Abbildung 1

Absorptionsspektren[19] von
——— Di-[azulyl-(1)]-methyl-jodid (III) in Äthanol
—·—· Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-methyl-jodid (VI) in Äthanol
— — — Di-[azulyl-(1)]-äthoxy-methyl-jodid (IV) in Ameisensäure
····· Tri-[azulyl-(1)]-methyl-chlorid (V) in Ameisensäure

[18] K. HAFNER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959).

[19] Die Absorptionsspektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 gemessen. Die Lagen und Extinktionen der Maxima sind im experimentellen Teil angegeben.

Die aus dem Di-[azulyl-(1)]-methyl-Carboniumsalz VI durch Umsetzung mit nucleophilen Agenzien gewonnenen Di-[azulyl-(1)]-methan-Derivate zeigen im sichtbaren Gebiet (Abb. 2) ein für Azulene charakteristisches Absorptionsspektrum, jedoch mit einer nur geringen Strukturierung. Die molare Extinktion der Hauptmaxima ist etwa doppelt so groß wie die der Maxima des einfachen Azulen-Systems.

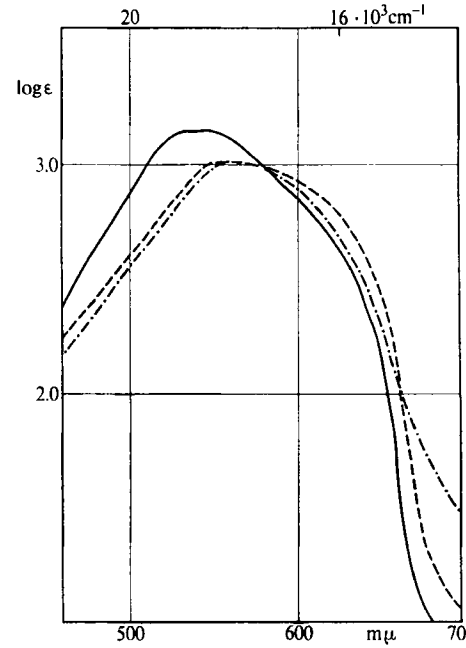
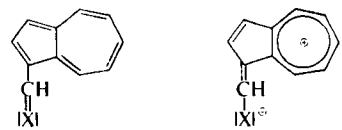


Abbildung 2

Absorptionsspektren[19] in Chloroform von
——— Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-acetonitril (VII)
— — — α.α-Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-äthan-β.β-dicarbonsäurediäthylester (VIII)
— · — · α.α-Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-äthan (IX)

Wie bereits früher beobachtet[1], wird durch Verlängerung des konjugierten Systems gemäß A und vor allem durch Polarisation des Azulen-Moleküls im Sinne der Grenz-



A B

form B die im nahen UV liegende intensive Bande des Azulens bis in das sichtbare Gebiet verschoben bei gleichzeitiger Verringerung der Feinstruktur des Spektrums im sichtbaren Gebiet. Dies gilt in besonders starkem Maße für die 1- bzw. 3-Alkyliden-

azulenium-Salze, deren Spektren im sichtbaren Gebiet (Abb. 3 und 4) im wesentlichen nur Banden im Gebiet von 400 mμ aufweisen, während die für Azulen typischen Maxima zwischen 500 und 700 mμ fast vollständig fehlen.

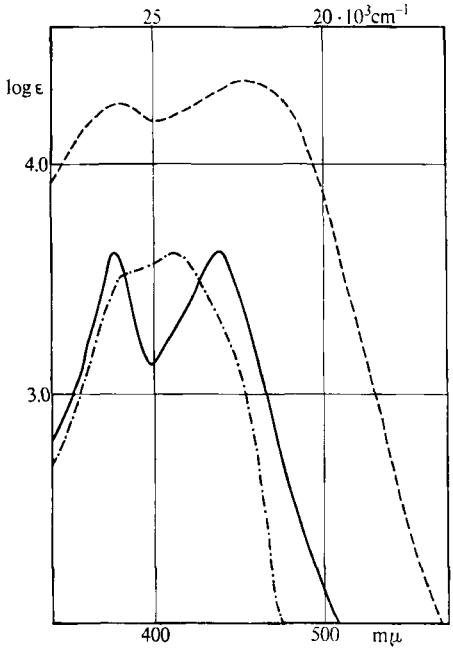


Abb. 3

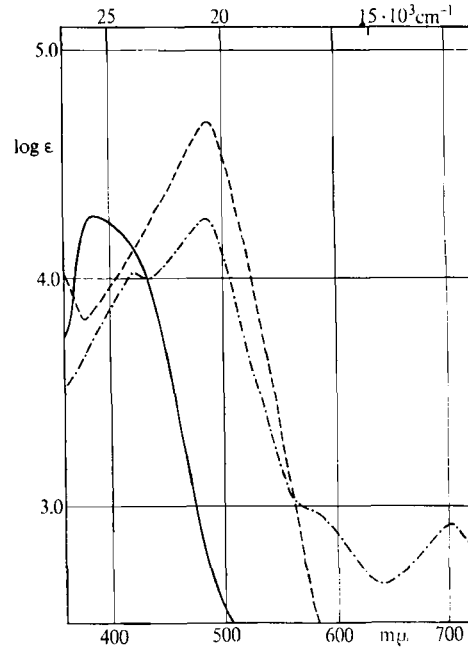


Abb. 4

Abbildung 3. Absorptionsspektren[19] in Nitromethan von
——— 1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat
—·—· 1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat
— — — 3-Benzyliden-guajazulenium-fluoroborat

Abbildung 4. Absorptionsspektren[19] in Nitromethan von
——— 1-Benzyliden-6-hydroxy-4.8-dimethyl-azulenium-fluoroborat
— — — 1-Cinnamyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat
—·—· 1-[β-Acetyl-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XX)

Die Absorptionsmaxima der aus den 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salzen gewonnenen neuen Azulenderivate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima der aus 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salzen dargestellten Azulenderivate

Azulen	Absorptionsmaxima in mμ (ε)
1-Isopropyl-[20]	732 (107), 693 (123), 662 (276), 629 (268), 604 (319), 580 (263)
1-tert.-Butyl-[21]	738 (76), 665 (212), 628 (226), 607 (254), 584 (218), 567 (183)
1.3-Diisopropyl-[22]	772 (86), 692 (249), 660 (249), 632 (302), 608 (257), 585 (214)
1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-[23]	680 (98), 573 (423)
1-Isopropyl-4.6.8-trimethyl-	680 (73), 619 (269), 572 (370)
1-Benzyl-4.6.8-trimethyl-	668 (214), 608 (413), 588 (458), 566 (515)
1-Benzhydryl-4.6.8-trimethyl-	565 (460)
1.3-Dibenzyl-4.6.8-trimethyl-	687 (120), 628 (362), 580 (467)
1-[β.β-Dicarbäthoxy-isopropyl]-4.6.8-trimethyl-	656 (83), 600 (291), 563 (358)
1-[α-Hydroxy-äthyl]-4.6.8-trimethyl-[1]	556 (470)
1-[α-Methoxy-äthyl]-4.6.8-trimethyl-	560 (436)
1-[α-Dimethylamino-äthyl]-4.6.8-trimethyl-	560 (452)
1-[α-Morpholino-äthyl]-4.6.8-trimethyl-	657 (120), 558 (435)
1-[α-Piperidino-benzyl]-guaj-	740 (88), 670 (300), 615 (397)
1-[β-Acetyl-vinyl]-4.6.8-trimethyl- (XXII)	565 (690), 466 (25.7·10³)·

Unsere Untersuchungen wurden von der Studiengesellschaft Kohle m. b. H., Mülheim/Ruhr, insbesondere von Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER, vom FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, vor allem von Herrn Prof. Dr. O. BAYER, sowie von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT in großzügiger Weise unterstützt. Ihnen allen danken wir dafür herzlich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Azulen-Farbsalze

Di-[azulyl-(1)]-methyl-jodid (III). — Zu einer Lösung von 5 g (33 mMol) *Azulenaldehyd-(1)*[1] und 4.25 g (33 mMol) *Azulen* in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß, Eiskühlung und Rühren 7.5 g (50 mMol) $POCl_3$. Nach ca. 20 Stdn. wird die Mischung mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 60—70°) versetzt, der ausgeschiedene Kristallbrei mit Äther gewaschen und über KOH i. Vak. getrocknet. Man erhält 11.9 g fast schwarze, metallisch glänzende Kristalle (*Dichlorphosphat von III*), von denen 1.0 g in 600 ccm heißem Wasser gelöst wird. Zu dieser Lösung gibt man bei ca. 80° eine ebenfalls auf 80° erwärmte Lösung von 2.0 g *Kaliumjodid* in 300 ccm Wasser. Nach dem Erkalten der blauen Lösung wird das in fast schwarzen Nadeln auskristallisierte *Jodid III* abgesaugt und über $CaCl_2$ i. Vak. getrocknet. Zers.-P. 240°. Ausbeute 0.72 g (81 %, bez. auf eingesetztes Azulen). — Absorptionsmaximum in Äthanol: 617 (5.02) mμ (log ε).

$C_{21}H_{15}J$ (394.3) Ber. C 63.97 H 3.84 J 32.19 Gef. C 64.28 H 4.06 J 32.03

[20] K. HAFNER, Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 (1957).
[21] W. HERZ, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1243 (1958).
[22] K. L. MORITZ, Diplomarbeit Univ. Marburg (Lahn) 1960.
[23] vgl. Zit.*) auf S. 62.

Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-methyl-jodid (VI). — Darstellung wie für III beschrieben aus *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)*[1] und *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24]. Ausbeute 83% d. Th. dunkelgrüne, glänzende Nadeln vom Schmp. 211—212° (aus Dimethylformamid/Äthanol = 1:1). — Absorptionsmaximum in Äthanol: 643 (5.07) mμ (log ε).

$C_{27}H_{27}J$ (478.4) Ber. C 67.79 H 5.69 J 26.52 Gef. C 67.17 H 5.89 J 26.20

Di-[azulyl-(1)]-äthoxy-methyl-jodid (IV). — Zu einer Lösung von 1.28 g *Azulen* und 6 g *Orthokohlensäuretetraäthylester* in 30 ccm absol. Äther tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren rasch 5 g *$POCl_3$*. Dabei erwärmt sich die Mischung zum Sieden. Beim Erkalten fällt ein kristalliner, dunkelblauer Niederschlag aus, der mit Äther gut gewaschen und dann in 50 ccm Methanol gelöst wird. Zu dieser Lösung gibt man 2 g *NaJ*, gelöst in 30 ccm Methanol. Dabei fällt das Jodid IV in dunkelblauen Kristallen aus, die mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 200°. Ausbeute 100 mg (4.5%). — Absorptionsmaximum in Ameisensäure: 615 (5.12) mμ (log ε).

$C_{23}H_{19}JO$ (438.3) Ber. C 63.03 H 4.37 J 28.95 Gef. C 63.55 H 4.07 J 29.00

Tri-[azulyl-(1)]-methyl-chlorid (V). — In eine Lösung von 1.28 g *Azulen* und 3.5 g *Orthokohlensäuretetraäthylester* in 40 ccm absol. Nitromethan leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß etwa 5 Min. trocknen *Chlorwasserstoff* so ein, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt. Nach ca. 2 Tagen wird mit 500 ccm Methanol versetzt und der Niederschlag nach 1 Stde. abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält V in dunkelgrünen Kristallen mit metallischem Oberflächenglanz, die sich durch Umfällen aus Ameisensäure mit Eisessig weiter reinigen lassen. Das so gewonnene Salz enthält 1 Mol. Wasser. Ausbeute 1.3 g (87%). — Absorptionsmaximum in Ameisensäure: 634 (4.20) mμ (log ε).

$C_{31}H_{21}Cl \cdot H_2O$ (446.9) Ber. C 83.31 H 5.19 Cl 7.93 Gef. C 83.03 H 5.57 Cl 7.90

Perchlorat: Zu einer Lösung von 447 mg *Chlorid V* in 50 ccm Ameisensäure (99-proz.) gibt man unter Rühren 5 g *$NaClO_4 \cdot H_2O$* in 50 ccm Ameisensäure. Dabei fällt das Tri-[azulyl-(1)]-methyl-perchlorat in dunkelgrünen feinen Kristallen aus. Diese werden gut mit Methanol, dann mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das so dargestellte Perchlorat enthält 1 Mol. Wasser. Ausbeute 140 mg.

$C_{31}H_{21}ClO_4 \cdot H_2O$ (511.0) Ber. C 72.86 H 4.54 Cl 6.94 Gef. C 72.98 H 5.30 Cl 6.50

Umsetzung von Di-[azulyl-(1)]-methan-Derivaten mit nucleophilen Agenzien

Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-acetonitril (VII). — In eine Lösung von 0.33 g feingepulvertem *Kaliumcyanid* in 40 ccm absol. Methanol tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 3.0 g des zunächst erhaltenen *Dichlorphosphats von VI* (etwa 50-proz.) in 30 ccm absol. Methanol. Die Farbe der Mischung schlägt dabei von Blau nach Rotbraun um. Die sich abscheidenden rotvioletten Kristalle werden nach ca. 1 Stde. abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Man erhält rotviolette Nadeln vom Schmp. 256—257°. Ausbeute 1.3 g. VII ist leicht löslich in $CHCl_3$, wenig löslich in Benzol und unlöslich in Äthanol und Petroläther. — Absorptionsmaximum in Chloroform: 544 (1400) mμ (ε).

$C_{28}H_{27}N$ (377.5) Ber. C 89.08 H 7.21 N 3.71 Gef. C 89.06 H 7.09 N 3.84

---

[24] K. HAFNER und H. KAISER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 140 (1958).

α.α-Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-äthan-β.β-dicarbonsäure-diäthylester (VIII). — In eine Lösung von 3.64 g *Natrium-malonsäurediäthylester* in 70 ccm absol. Äthanol tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß während 1 Stde. bei 20° eine Lösung von 12 g des zunächst erhaltenen *Dichlorphosphats von VI* (etwa 50-proz.) in 120 ccm absol. Äthanol. Es fallen blauviolette Kristalle aus, die nach Zugabe von 300 ccm Wasser abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Essigester umkristallisiert werden. 6.5 g blauviolette Kristalle vom Schmp. 170—172°. VIII ist in Benzol, $CHCl_3$ und Dimethylformamid gut, in Äther und Aceton wenig und in Methanol kaum löslich. — Absorptionsmaximum in Chloroform: 555 (1040) mμ (ε).

$C_{34}H_{38}O_4$ (510.6) Ber. C 79.97 H 7.50 O 12.53 Gef. C 79.54 H 7.67 O 12.95

α.α-Bis-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-äthan (IX). — 5.1 g des *Esters VIII* werden in 500 ccm Äthanol und 40 ccm Wasser mit 20 g *KOH* 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der blauen Lösung kristallisiert beim Abkühlen IX langsam aus. Die Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Hellblaue Nadeln vom Schmp. 190—191°. Ausbeute 1.2 g (33%). — Absorptionsmaximum in Chloroform: 560 (1013) mμ (ε).

$C_{28}H_{30}$ (366.5) Ber. C 91.75 H 8.25 Gef. C 91.41 H 7.91 Mol.-Gew. 354

1-Acyl- und 1.3-Diacyl-azulene

1-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu einer Lösung von 17 g *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] in 300 ccm *Acetanhydrid* gibt man 8 g P_4O_{10} und schüttelt diese Mischung 40 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß. Es wird vom P_4O_{10} abgesaugt, überschüssiges Acetanhydrid unter Kühlung (Eis/Kochsalz) mit 25-proz. Natronlauge zersetzt und die rote Reaktionsmischung mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolphasen wäscht man neutral, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Den roten, kristallinen Rückstand destilliert man: Sdp. 135—145°/5·10^{-4} Torr. Das Destillat wird durch Chromatographie an einer Al_2O_3-Säule[25] (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Äther weiter gereinigt. Rotviolette Tafeln vom Schmp. 72—73°. Ausbeute 14 g (56%). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 545 (617), 525 (680) mμ (ε).

$C_{15}H_{16}O$ (212.3) Ber. C 84.89 H 7.58 O 7.53
Gef. 84.26 7.43 8.01 Mol.-Gew. 223

1.3-Diacetyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu einer Lösung von 3.4 g *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] in 70 ccm *Acetanhydrid* tropft man bei 20° unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 5.5 g $SnCl_4$ in 20 ccm absol. Methylenchlorid. Die zunächst violette Mischung erwärmt sich und wird gelbgrün. Nach 20 Min. wird mit 200 ccm 2*n* HCl zersetzt und dann mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wäscht man mit 2*n* Na_2CO_3 und Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. 4 g (79%) rote Nadeln vom Schmp. 172—173.5°. — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 512 (850) mμ (ε).

$C_{17}H_{18}O_2$ (254.3) Ber. C 80.28 H 7.14 O 12.58 Gef. C 79.90 H 7.08 O 12.98

1-[α-Hydroxy-benzyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — In eine Lösung von 15 g *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)*[1] in 200 ccm absol. Benzol tropft man bei Luft- und Feuchtigkeits-

[25] Es wurde das Aluminiumoxyd der Firma M. Woelm, Eschwege, verwendet.

ausschluß unter Rühren 50 ccm einer 2*n* ätherischen *Phenyl-magnesiumbromid*-Lösung. Die Lösung erwärmt sich auf 40°, und die Farbe schlägt von Rot nach Blauviolett um. Nach ca. 2 Stdn. wird mit 30 ccm Methanol versetzt, die Benzolphase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend i. Vak. eingedampft. Das als Rückstand verbleibende blauviolette Öl wird an Al_2O_3 [25] (basisch, Aktiv.-Stufe IV) mit Petroläther weiter gereinigt. Man erhält 17 g (92%) violette Kristalle vom Schmp. 112° (aus Methanol). — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 549 (463) mμ (ε).

$C_{20}H_{20}O$ (276.3) Ber. C 86.91 H 7.30 O 5.79 Gef. C 86.52 H 7.50 O 5.83

1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze

1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat (XIII). — In eine Mischung von 160 ccm Äther, 10 ccm *Acetanhydrid* und 3 ccm 60-proz. $HClO_4$ tropft man bei −60° (Trockeneis/Methanol) eine Lösung von 4.3 g *1-[α-Hydroxy-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen* [1] in 100 ccm Äther. Dabei fällt sofort ein grüngelber Niederschlag aus, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und gut mit absol. Äther gewaschen wird. Man erhält XIII als feinkristallines, grüngelbes Pulver vom Schmp. 156—159° (Zers.). Ausbeute 4.1 g (72%). — Das Salz ist unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0° beständig, bei 20° dagegen nur wenige Tage haltbar.

$C_{15}H_{17}ClO_4$ (296.8) Ber. C 60.70 H 5.79 ClO_4 33.51 Gef. C 60.20 H 5.81 ClO_4 34.48

1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-perchlorat (XIV). — In eine Mischung von 60 ccm 60-proz. $HClO_4$ und 240 ccm Äther läßt man bei −10 bis −15° unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 17 g *1-[α-Hydroxy-benzyl]-4.6.8-trimethyl-azulen* in 300 ccm Äther einlaufen. Dabei fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält 19,5 g (89%) XIV in rotbraunen Kristallen vom Zers.-P. 205°. Das Salz ist unbegrenzt haltbar und an der Luft beständig.

$C_{20}H_{19}ClO_4$ (358.8) Ber. C 66.93 H 5.34 ClO_4 27.73 Gef. C 66.52 H 5.24 ClO_4 27.10

1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat. — Zu einer Lösung von 17.0 g *4.6.8-Trimethyl-azulen* [24] in 120 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung 30 g ätherische *Borfluorwasserstoffsäure* [12]. Dabei entfärbt sich die violette Lösung, und 4.6.8-Trimethyl-azulenium-fluoroborat fällt als farbloser kristalliner Niederschlag aus. Nach Zugabe von 30 g *Benzaldehyd* erwärmt sich die Mischung etwas, und das Azulenium-Salz geht langsam in Lösung. Im Laufe von ca. 4 Stdn. fällt ein brauner Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält so das 1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat in braunen Prismen vom Schmp. 187—189° (Zers.). Ausbeute 32.5 g (94%). Das Salz ist auch an der Luft beständig.

$C_{20}H_{19}BF_4$ (346.2) Ber. C 69.38 H 5.54 BF_4 25.08 Gef. C 69.68 H 5.69 BF_4 25.27

In gleicher Weise wurden folgende Azulenium-Salze dargestellt:

1-Benzyliden-6-hydroxy-4.8-dimethyl-azulenium-fluoroborat. — Aus *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen* [24] und *Benzaldehyd.* Ausbeute 84% d. Th.; aus Eisessig beständige rote Prismen vom Schmp. 163—165° (Zers.).

$C_{19}H_{17}BF_4O$ (348.2) Ber. BF_4 24.94 Gef. BF_4 24.80

3-Benzyliden-1-benzyl-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat. — Aus *1-Benzyl-4.6.8-trimethyl-azulen* und *Benzaldehyd.* Ausbeute 74% d. Th.; aus Eisessig ziegelrote Prismen vom Schmp. 169—171° (Zers.).

$C_{27}H_{25}BF_4$ (437.3) Ber. BF_4 19.85 Gef. BF_4 19.40

3-Benzyliden-guajazulenium-fluoroborat. — Aus *Guajazulen* und *Benzaldehyd.* Ausbeute 93% d. Th.; rote Prismen vom Schmp. 147—149° (aus Eisessig).

$C_{22}H_{23}BF_4$ (374.2) Ber. BF_4 23.20 Gef. BF_4 22.50

1-Cinnamyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat. — Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] und *Zimtaldehyd.* Ausbeute 72% d. Th.; aus Nitromethan lange rote Nadeln vom Schmp. 218—220° (Zers.).

$C_{22}H_{21}BF_4$ (372.2) Ber. C 70.99 H 5.69 BF_4 23.32 Gef. C 71.39 H 5.48 BF_4 23.10

1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat. — Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] und *Acetaldehyd.* Ausbeute 90% d. Th.; gelbe Kristalle vom Schmp. 134—136° (Zers.). — Ebenso wie das entsprechende Perchlorat (s. S. 76) ist auch dieses Salz nur bei 0° längere Zeit beständig.

$C_{15}H_{17}BF_4$ (284.1) Ber. BF_4 30.55 Gef. BF_4 29.40

1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat. — Aus *Azulen* und *Aceton.* Ausbeute 90% d. Th.; gelbe Nadeln vom Schmp. 131—132° (Zers.). — Das Salz ist nur bei —50° längere Zeit beständig. Bei 20° zersetzt es sich innerhalb weniger Stunden.

$C_{13}H_{13}BF_4$ (256.1) Ber. BF_4 33.90 Gef. BF_4 31.80

1-Isopropyl-3-isopropyliden-azulenium-fluoroborat[22]. — Aus *1-Isopropyl-azulen*[20,22] und *Aceton.* Ausbeute 89% d. Th.; gelbe Kristalle, die sich oberhalb 150° zersetzen.

$C_{16}H_{19}BF_4$ Ber. BF_4 29.2 Gef. BF_4 28.7

1-Äthoxymethylen-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XVIII). — Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] und *Orthoameisensäuretriäthylester.* Ausbeute 81% d. Th.; grüngelbe Kristalle vom Schmp. 190—191° (Zers.; Lit.[1]: 191—194°).

$C_{16}H_{19}BF_4O$ (314.1) Ber. BF_4 27.63 Gef. BF_4 27.40

Hydrolyse: Mit 2*n NaOH* erhält man aus diesem Salz den *4.6.8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)* (XIX) in roten Kristallen vom Schmp. 106—107° (Lit.[1]: 106—107°; Misch-Schmp. 106°).

1-[β-Acetyl-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XX). — Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen*[24] und *Acetylacetaldehyd-dimethylacetal.* Ausbeute 96% d. Th.; braune Kristalle vom Schmp. 121—124° (Zers.).

$C_{17}H_{19}BF_4O$ (326.1) Ber. BF_4 26.62 Gef. BF_4 25.60

Azulenium-fluoroborat (XVII, X = BF_4). — Zu einer Lösung von 1.28 g *Azulen* in 40 ccm absol. Äther tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 4 ccm ätherische 54-proz. *Borfluorwasserstoffsäure*[12]. Dabei fällt das Azulenium-fluoroborat als farbloser Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen wird. Man erhält 2.0 g (93%) farblose Kristalle, die an der Luft rasch unter Rückbildung von Azulen hydrolysieren.

$C_{10}H_9BF_4$ (216.0) Ber. BF_4 40.19 Gef. BF_4 40.93

4.6.8-Trimethyl-azulenium-fluoroborat. — Darstellung analog derjenigen des Salzes XVII. Farblose, luftempfindliche Kristalle vom Schmp. 144—146°. Ausbeute 89% d. Th.

$C_{13}H_{15}BF_4$ (258.1) Ber. BF_4 34.02 Gef. BF_4 33.42

Reaktionen von 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salzen mit nucleophilen Agenzien

1-Isopropyl-azulen. — In 100 ccm einer 0.6 *m* ätherischen Lösung von *Lithiumalanat* trägt man unter Reinststickstoff und Rühren 12.8 g (50 mMol) *1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat* ein. Die Mischung färbt sich blau und wird nach beendeter Reaktion zunächst mit 25 ccm Methanol, dann mit 250 ccm 1 *n* H_2SO_4 zersetzt. Man wäscht die ätherische Phase neutral, trocknet sie über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel. Der blaue, ölige Rückstand wird an Al_2O_3[25] (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält so 6.7 g (78%) eines blauen Öls, das sich nach dem Absorptionsspektrum und dem Schmelzpunkt seines Trinitrobenzolats von 114° (Lit.[20]: 114—115°) mit 1-Isopropyl-azulen[20] als identisch erweist.

Analog wurden folgende Azulenderivate dargestellt:

1-tert.-Butyl-azulen. — Aus *1-Isopropyliden-azulenium-fluoroborat* und *Methyl-magnesium-jodid.* Ausbeute 62% d. Th.; blaues Öl.

Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. 124—125° (Lit.[21]: 123.5—124.5°).

1.3-Diisopropyl-azulen[22]. — Aus *1-Isopropyl-3-isopropyliden-azulenium-fluoroborat* und *Lithiumalanat.* Ausbeute 78% d. Th.; blaue Blättchen vom Schmp. 73—75° (aus Petroläther, Sdp. 40—60°).

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Ber. C 90.52 H 9.48 Gef. C 90.79 H 9.41

1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Lithiumalanat.* Ausbeute 88% d. Th.; blaue Kristalle vom Schmp. 35—36° (Lit.[23]: 35—36°).

Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. 148—149° (aus Äthanol). (Lit.[23]: 148 bis 149°; Misch-Schmp. 147—148°).

1-Isopropyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Methyl-lithium.* Ausbeute 54% d. Th.; violettes Öl, das sich an der Luft rasch zu grünblauen Produkten oxydiert.

$C_{16}H_{20}$ (212.3) Ber. C 90.52 H 9.48 Gef. C 89.04 H 9.18

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 121—122° (aus Äthanol).

$C_{22}H_{23}N_3O_6$ (425.4) Ber. N 9.87 Gef. N 10.30

1-Benzyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Lithiumalanat.* Ausbeute 75% d. Th.; dunkelblaue Prismen vom Schmp. 74—75° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{20}$ (260.4) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 91.83 H 7.93 Mol.-Gew. 269

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln vom Schmp. 122—123°.

$C_{26}H_{23}N_3O_6$ (473.5) Ber. C 65.96 H 4.90 N 8.87 Gef. C 66.40 H 5.17 N 8.81

1-Benzhydryl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Benzyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Phenyl-magnesiumbromid.* Ausbeute 45% d. Th.; blaue erstarrte Masse, die nicht umkristallisiert werden konnte.

$C_{26}H_{24}$ (336.5) Ber. C 92.81 H 7.19 Gef. C 92.82 H 7.19 Mol.-Gew. 344

1.3-Dibenzyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *3-Benzyliden-1-benzyl-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Lithiumalanat.* Ausbeute 29% d. Th.; blaue Nadeln vom Schmp. 114—115°.

$C_{27}H_{26}$ (350.5) Ber. C 92.53 H 7.47 Gef. C 92.48 H 7.41 Mol.-Gew. 349

1-[β.β-Dicarbäthoxy-isopropyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Natrium-malonsäurediäthylester* in absol. Tetrahydrofuran. Ausbeute 32% d. Th.; blauviolette Nadeln vom Schmp. 22—25°.

$C_{22}H_{28}O_4$ (356.5) Ber. C 74.13 H 7.92 O 17.95 Gef. C 74.11 H 7.74 O 18.10

1-[α-Methoxy-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Natriummethylat.* Ausbeute 58% d. Th.; dunkelblaues Pulver vom Schmp. 43—45°.

$C_{16}H_{20}O$ (228.3) Ber. C 84.17 H 8.82 O 7.01 Gef. C 84.61 H 8.77 O 7.16

1-[α-Dimethylamino-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Dimethylamin* (wasserfrei). Ausbeute 44% d. Th.; violette Kristalle vom Schmp. 42—43° (aus Methanol).

$C_{17}H_{23}N$ (241.4)	Ber.	C 84.59	H 9.60	N 5.81
	Gef.	84.71	9.05	5.30 Mol.-Gew. 250

Die Verbindung ist in 2*n* Essigsäure leicht löslich, doch zersetzt sie sich in dieser Lösung unter Rückbildung von 4.6.8-Trimethyl-azulen.

1-[α-Morpholino-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus *1-Äthyliden-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* und *Morpholin.* Ausbeute 58% d. Th.; violette Kristalle vom Schmp. 72—75°.

$C_{19}H_{25}NO$ (283.4) Ber. C 80.52 H 8.89 N 4.94 Gef. C 80.22 H 8.76 N 5.21

Die Verbindung verhält sich gegenüber Säuren wie das entsprechende Dimethylamino-derivat.

3-[α-Piperidino-benzyl]-guajazulen. — Aus *3-Benzyliden-guajazulenium-fluoroborat* und *Piperidin.* Ausbeute 59% d. Th.; blaue Kristalle vom Schmp. 78—80°.

$C_{27}H_{33}N$ (371.6)	Ber.	C 87.27	H 8.96	N 3.77
	Gef.	87.27	9.04	3.71 Mol.-Gew. 357

1-[β-Acetyl-vinyl]-4.6.8-trimethyl-azulen (XXII). — Aus *1-[β-Acetyl-äthyliden]-4.6.8-trimethyl-azulenium-fluoroborat* (XX) und gesätt. $NaHCO_3$-Lösung in Methylenchlorid. Ausbeute 41% d. Th.; dunkelbraune Prismen vom Schmp. 120—121° (aus Ligroin).

$C_{17}H_{18}O$ (238.3) Ber. C 85.68 H 7.61 O 6.71 Gef. C 86.14 H 7.52 O 6.60

⟨β-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-vinyl⟩-methyl-N.N-diäthyl-ketimmonium-fluoroborat (XXIII). — Zu einer Lösung von 4.5 g *1-[β-Acetyl-äthyliden]-azulenium-fluoroborat* (XX) in 90 ccm absol. Methylenchlorid gibt man 2 g *Diäthylamin.* Nach kurzer Zeit wird das Lösungsmittel

i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ccm absol. Äthanol unter Zusatz von 0.5 ccm 54-proz. ätherischer *Borfluorwasserstoffsäure* gelöst und diese Lösung auf −70° abgekühlt. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von Aktiv-Kohle umkristallisiert wird. Man erhält 0.9 g (17%) rote Prismen vom Schmp. 179−181°.

$C_{21}H_{28}BF_4N$ (381.3) Ber. BF_4 22.76 Gef. BF_4 22.80

2.4.7-Trimethyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen] (XXIV). — 0.7 g des *Salzes XXIII* werden in der von K. HAFNER und J. SCHNEIDER[18] beschriebenen Weise mit *Natriummethylat* umgesetzt. Man erhält 0.18 g (45%) braune Nadeln vom Schmp. 89−90° (aus Äthanol), die sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe lösen. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 1036 (38), 991 (39), 877 (100), 782 (115), 712 (91), 450 (248), 420 (655), 396 (5800), 375 (3120) mμ (ε).

$C_{17}H_{16}$ (220.3) Ber. C 92.69 H 7.31 Gef. C 92.50 H 7.22 Mol.-Gew. 220

Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. 203−204° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{19}N_3O_6$ (433.4) Ber. N 9.69 Gef. N 9.49

Zur Kenntnis der Azulene, VIII[1]

4- BZW. 8- UND 6-ALKYLIDEN-AZULENIAT-SALZE

von KLAUS HAFNER, HEINRICH PELSTER* und HEINZ PATZELT**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 26. September 1961

Alkylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung des Azulens reagieren am α-C-Atom mit geeigneten Metallüberträgern unter Metall-Wasserstoff-Austausch. Dabei entstehen 4- bzw. 8- oder 6-Alkyliden-azuleniat-Salze, die den Cyclopentadien-Metallverbindungen nahe verwandt sind. Ihre Umsetzung mit elektrophilen Agenzien führt zu neuartigen Azulenderivaten, die für Synthesen anderer quasiaromatischer Verbindungen von Interesse sind.

Das Azulen läßt sich sowohl in Derivate des Tropylium-Kations, die Azulenium-Salze[2] I, als auch in Derivate des Cyclopentadienyl-Anions, die Azuleniat-Salze[3] II, überführen.

---

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

**) Teil der Dissertation H. PATZELT, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

1) VII. Mitteilung: K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 62 (1961), voranstehend.

2) K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961).

3) K. HAFNER und H. WELDES, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957); K. HAFNER, C. BERNHARD und R. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 35 (1961).