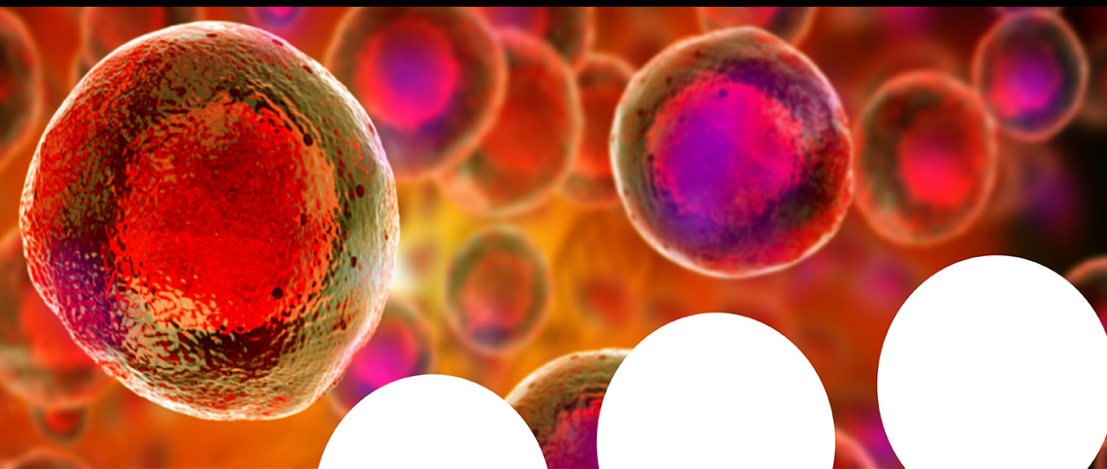


Your research is important and needs to be shared with the world



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

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. $179-181^{\circ}$.

$C_{21}H_{28}BF_4N$ (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. SCHNEIDER¹⁸⁾ beschriebenen Weise mit *Natrium-methylat* umgesetzt. Man erhält 0.18 g (45%) braune Nadeln vom Schmp. $89-90^{\circ}$ (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) $m\mu$ (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. $203-204^{\circ}$ (aus Äthanol).

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

Zur Kenntnis der Azulene, VIII¹⁾

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-azuleniatsalze, 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 Azuleniumsalze²⁾ I, als auch in Derivate des Cyclopentadienyl-Anions, die Azuleniatsalze³⁾ II, überführen.

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

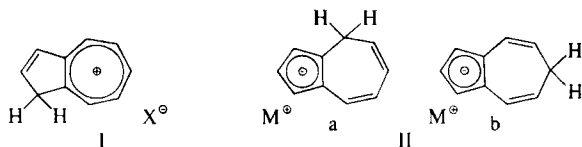
** Teil der Dissertation H. PATZELT, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

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

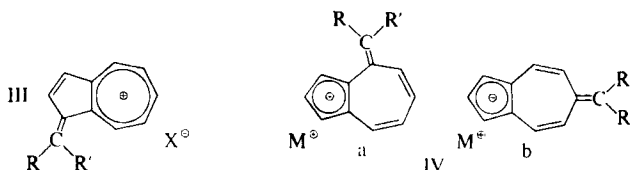
2) K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 42 (1961).

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).

Nachdem es gelungen war¹⁾, 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze III darzustellen, die als Derivate des Fulvens wie als solche des Tropylium-Kations aufgefaßt werden



können, schien es von Interesse, auch die von II sich ableitenden 4- bzw. 8- und 6-Alkyliden-azuleniat-Salze IV, bei denen ein Heptafulven-System⁴⁾ dem Cyclopentadienyl-Anion angegliedert ist, darzustellen und zu untersuchen.



Ähnlich wie bei den in 2-, 4- oder 6-Stellung methylierten Pyridinen⁵⁾, vor allem aber den Pyridinium-⁶⁾ und Pirylium-Salzen⁷⁾ sowie den ein- oder mehrfach methylierten Tropylium-Salzen⁸⁾, weisen nach K. HAFNER und J. SCHNEIDER⁹⁾ auch Methylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung des Azulens, den Positionen geringster Elektronendichte¹⁰⁾, eine gewisse CH-Acidität auf. Danach sollten Methylgruppen in diesen Stellungen des Azulens zur Abgabe eines Protons befähigt sein, so wie umgekehrt Methylgruppen in 1- bzw. 3-Stellung, den Positionen höchster Elektronendichte, in Gegenwart geeigneter Akzeptoren^{10a)} leicht ein Hydrid-Ion abspalten. Es schien daher aussichtsreich, in 4-, 6- oder 8-Stellung methylierte Azulene durch einen Metall-Wasserstoff-Austausch mit Hilfe geeigneter Metallüberträger in die gewünschten Alkyliden-azuleniat-Salze IV zu überführen.

4) W. VON E. DOERING und D. W. WILEY, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960).

5) B. D. SHAW und E. A. WAGSTAFF, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 77; D. JERCHEL, J. HEIDER und H. WAGNER, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 153 (1958); M.-C. CHIANG und W. H. HARTUNG, *J. org. Chemistry* **10**, 21 (1945).

6) A. KAUFMANN und L. G. VALLETTE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 1736 (1912); C. F. KOELSCH, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 2126 (1944); A. P. PHILLIPS, *J. org. Chemistry* **12**, 333 (1947); D. JERCHEL und H. E. HECK, *Liebigs Ann. Chem.* **613**, 171 (1958).

7) R. WIZINGER, A. GRÜNE und E. JACOBI, *Helv. chim. Acta* **39**, 1 (1956).

8) H. W. RIEDEL, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1961.

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

10) R. D. BROWN, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 984 (1948); P. PULLMAN, M. MAYOT und G. BERTHIER, *J. chem. Physics.* **18**, 257 (1950).

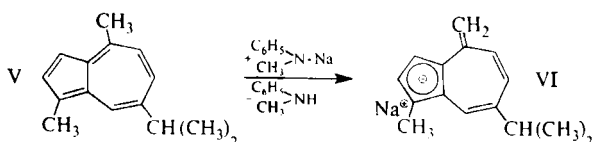
10a) E. C. KIRBY und D. H. REID, *Tetrahedron Letters* **1960**, Nr. 27, S. 1; vgl. auch Lit.¹⁾.

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

Darstellung

Als *Metallierungsmittel* wählten wir zunächst die *N,N*-disubstituierten Metallamide, da anzunehmen war, daß die Basizität des Amid-Anions groß genug ist, um der aciden CH_3 -Gruppe ein Proton zu entziehen, und da ferner diese Metallamide in polaren organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Darüber hinaus reagieren sie nicht mit dem Azulen-System selbst, im Gegensatz zu den reaktionsfähigeren alkalimetallorganischen Verbindungen, die sich leicht an das cyclische Fulven-System des Azulens unter Bildung von Azuleniat-Salzen IIa oder IIb addieren, sofern die 4-, 6- oder 8-Stellung unbesetzt ist. Daher kamen von vornherein alkalimetallorganische Verbindungen nur zur Metallierung von 4.6.8-trisubstituierten Azulenen in Frage.

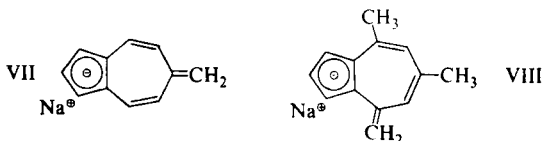
Zunächst prüften wir das Verhalten des *Guajazulens* (V) gegenüber *N*-Methylanilin-natrium. Tatsächlich reagieren die beiden Komponenten in ätherischer Lösung im äquimolaren Verhältnis rasch, schon bei -15° , unter Entfärbung der blauen Azulen-Lösung. Dabei fallen gelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle aus, die wir als Monoätherat der gewünschten Natriumverbindung VI des Guajazulens identifizieren konnten. Ihre Hydrolyse führt zum Guajazulen zurück. Für den Salzcharakter der neuen Verbindung im Sinne der Formel VI spricht sowohl ihre Unlöslichkeit in Äther, Benzol oder Petroläther (in Tetrahydrofuran ist sie löslich) als auch ihr IR-Spektrum¹¹⁾, das mit dieser Struktur in guter Übereinstimmung steht. Es zeigt deutlich eine der Exo-methylen-Gruppe zuzuordnende Bande bei 1619 cm^{-1} und eine Verschiebung der für das Azulen-System charakteristischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande von 1570 nach 1553 cm^{-1} . Ferner weist das Spektrum die für das Cyclopentadienyl-Anion typische Bande bei 1408 cm^{-1} auf.



Nachdem es so gelungen war, ein 4-Methylen-azuleniat-Salz darzustellen, versuchten wir, in gleicher Weise durch Umsetzung des 6-Methyl-azulens mit *N*-Methylanilin-natrium ein 6-Methylen-azuleniat-Salz zu gewinnen. Dabei zeigte es sich, daß das 6-Methyl-azulen gegenüber dem Metallamid reaktionsträger ist und erst um 0° mit diesem reagiert. Dies bestätigt die Annahme, daß auf Grund der größeren Elektronendichte¹⁰⁾ der 6-Stellung des bicyclischen Systems gegenüber der 4- und 8-Stellung die Methylgruppe in 6-Stellung eine geringere CH -Acidität besitzt als in 4- oder 8-Stellung. Die nach der Umsetzung gewonnenen gelben Kristalle erwiesen sich als

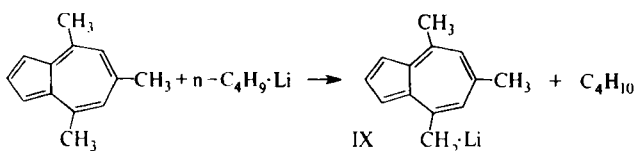
¹¹⁾ Herrn Dr. W. P. FRITZ, Anorganisch-Chemisches Institut der Univ. München, danken wir freundlichst für die Aufnahme und Diskussion des IR-Spektrums.

das Monoätherat des erwarteten Natrium-[6-methylen-azuleniats] (VII), das thermisch nicht sehr stabil ist und bereits bei Raumtemperatur in polymere Stoffe übergeht.



Der wenngleich nur geringe Unterschied in der Reaktivität der Methylgruppen in 4- bzw. 8- und 6-Stellung ermöglicht es, auch solche Azulene, die in 4- bzw. 8- und 6-Stellung methyliert sind, bei -15° selektiv in 4-Methylen-azuleniats-Salze zu überführen, ohne daß dabei die 6-ständige CH_3 -Gruppe mit dem Metallierungsmittel reagiert. So konnten wir das 4.6.8-Trimethyl-azulen mit *N*-Methyl-anilin-natrium in das in orangegelben Kristallen anfallende Monoätherat des Natrium-[4.6-dimethyl-8-methylen-azuleniats] (VIII) überführen. Seine Konstitution wurde ebenso wie die der anderen Azuleniats-Salze durch Umsetzung mit elektrophilen Agenzien zu bekannten Azulenderivaten sichergestellt (s. S. 84).

Das 4.6.8-Trimethyl-azulen, bei dem eine Addition metallorganischer Verbindungen an das bicyclische System nicht mehr möglich ist, sollte auch mit alkalimetallorganischen Verbindungen einen Metall-Wasserstoff-Austausch eingehen. Tatsächlich reagiert dieses Azulene mit *n*-Butyl-lithium ebenfalls bereits bei -15° sowohl in Äther als auch in Benzol unter Farbumschlag der zunächst violetten Azulene-Lösung nach Gelb, jedoch konnte das in Äther lösliche Reaktionsprodukt nicht isoliert werden. Auch hierbei entsteht ein Metallderivat des Azulens, wie seine Umsetzungen mit



elektrophilen Komponenten zu Verbindungen vom Typ XIII (S. 84) zeigen. Im Gegensatz zu den Natriumsalzen VI–VIII löst es sich jedoch leicht in unpolaren organischen Lösungsmitteln, selbst in Petroläther. Dies deutet darauf hin, daß eine echte lithiumorganische Verbindung (IX) des Azulens vorliegt, der nur ein sehr geringer Salzcharakter im Sinne der Azuleniats-Struktur IV zukommen kann. Es steht weiter in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die $\text{Li}-\text{C}$ -Bindung meist weitgehend kovalenten Charakter besitzt, während natriumorganische Verbindungen eine merkliche Polarität aufweisen¹²⁾. — Die Verbindung IX ist selbst in ätherischer

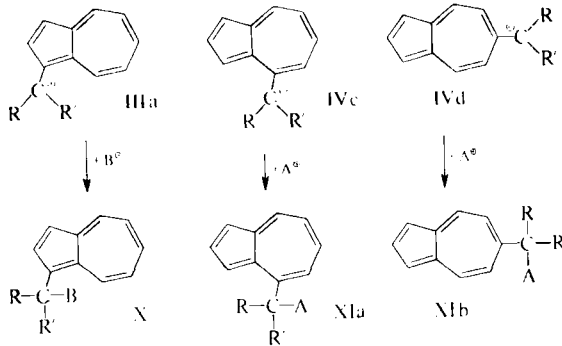
¹²⁾ G. E. COATES, *Organo-Metallic Compounds*, J. Wiley & Sons, New York 1956, S. 7.

Lösung thermisch nicht sehr stabil und nur unterhalb Raumtemperatur einige Zeit beständig.

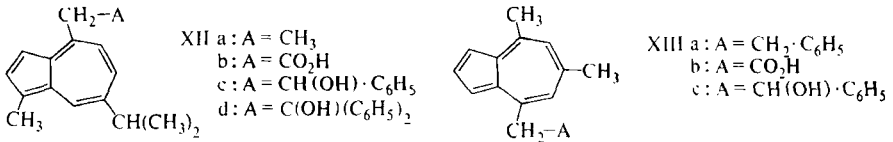
Anstelle von *N*-Methyl-anilin-natrium bzw. Butyl-lithium sind für die Metallierungsreaktion auch Natrium-*N,N*-diäthyl-amid und Natrium-piperidid sowie ganz allgemein Lithium- und Natrium-alkyle und -aryle mit gutem Erfolg verwendbar. Auch primäre und sekundäre Alkylgruppen in 4- bzw. 8- oder 6-Stellung des Azulens lassen sich in der beschriebenen Weise metallieren.

Reaktionen

Die 4- bzw. 8- oder 6-Alkyliden-azuleniat-Salze IV sind das Gegenstück der 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salze III. Ebenso wie letztere mit nucleophilen Agenzien (B^\ominus) aus der mesomeren Grenzform IIIa heraus unter Bildung von Azulenderivaten der allgemeinen Formel X reagieren, sollten sich die Azuleniat-Salze IV mit *elektrophilen Agenzien* (A^\oplus) aus der mesomeren Grenzform IVc bzw. IVd heraus zu Azulenderivaten vom Typ XIa bzw. XIb umsetzen. Danach müssten die salzartigen Natriumverbindungen und die mehr kovalenten Lithiumderivate zu analogen Reaktionsprodukten führen. Dies ist tatsächlich der Fall.



Alle von uns dargestellten metallorganischen Azulenderivate, sowohl die Natriummethylen-azuleniat-Salze VI–VIII als auch das [4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-methyl-

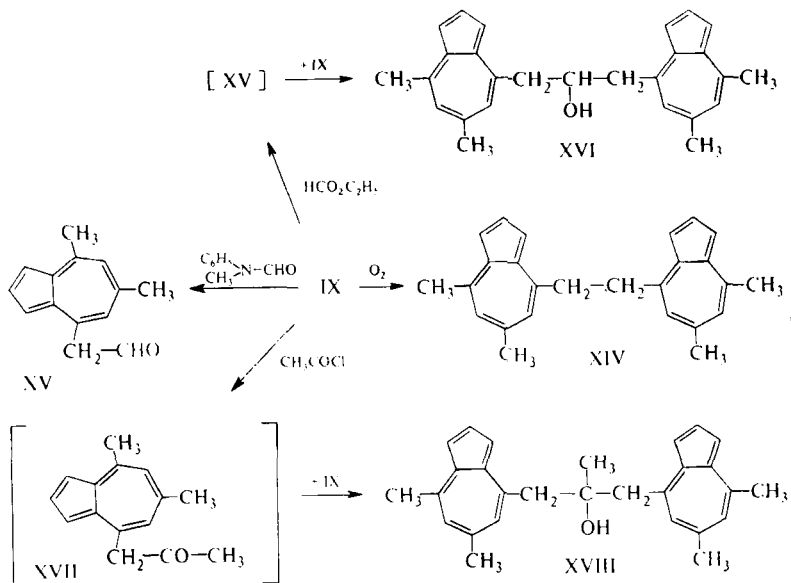


lithium (IX), liefern bei der Hydrolyse die ihnen zugrunde liegenden Azulene zurück. Bei der Umsetzung des Natriumsalzes VI mit Methyljodid erhielten wir das 1-Methyl-

4-äthyl-7-isopropyl-azulen¹³⁾ (XIIa) und entsprechend aus dem Natrium-6-methylen-azuleniatsalz das 6-Äthyl-azulen. Mit Benzylchlorid ergibt IX das 4.6-Dimethyl-8-[[β -phenyl-äthyl]-azulen (XIIIa). Die Carbonisierung mit CO₂ führt in guten Ausbeuten zu den bisher nicht bekannten Azulyl-(4)-essigsäuren XIIb und XIIIb bzw. zur Azulyl-(6)-essigsäure.

Mit *Carbonylverbindungen* setzen sich VI und IX ebenfalls in glatter Reaktion zu zahlreichen neuen Azulenderivaten um, die zum Teil für weitere, von Azulenen ausgehende Synthesen von Interesse sind. Dabei verhalten sich die Alkyliden-azuleniatsalze wie das Trityl-natrium¹⁴⁾, d. h. sie reagieren mit nicht oder nur schwach enolisierbaren Carbonylverbindungen unter Addition an die Carbonylgruppe, während mit leicht enolisierbaren Carbonylkomponenten Hydrolyse unter Rückbildung des Azulens eintritt. So konnten wir durch Umsetzung mit Benzaldehyd die Carbinole XIIc und XIIIc erhalten und mit Benzophenon die Verbindung XII d, die leicht unter Wasserabspaltung in das 1-Methyl-7-isopropyl-4-[[β , β -diphenyl-vinyl]-azulen übergeht.

Mit *Carbonsäurederivaten* reagiert IX in unterschiedlicher Weise. Während es mit *N*-Methyl-formanilid oder auch Orthoameisensäuretriäthylester den gewünschten [4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-acetaldehyd (XV) liefert, bleibt die Reaktion von IX mit

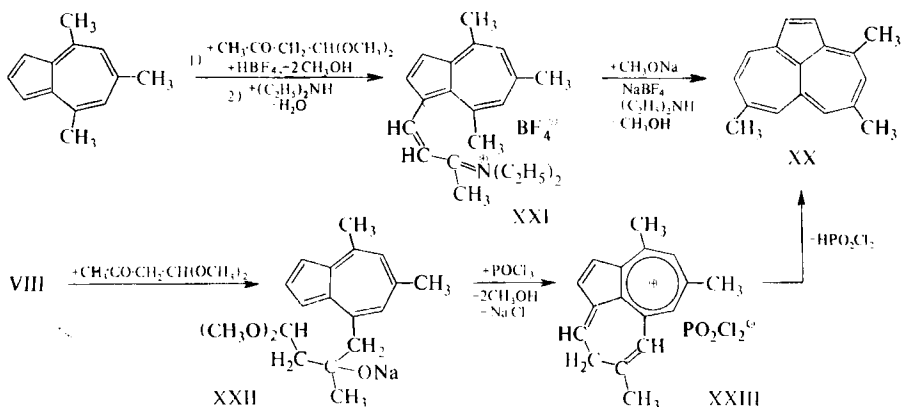


13) F. ŠORM, V. BENEŠOVÁ, J. KRUPÍČKA, V. ŠNEBERK, L. DOLEJŠ, V. HEROUT und J. SICHER, *Chem. Listy* **48**, 1823 (1954); *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **20**, 227 (1955) [C. A. **49**, 14700 (1955)].

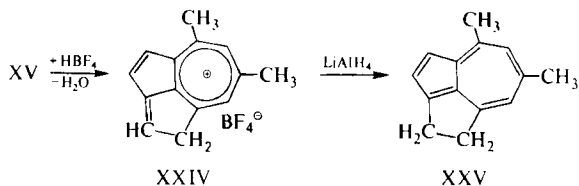
14) W. SCHLENK und R. OCHS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **49**, 608 (1916).

Ameisensäureäthylester nicht auf der Stufe von XV stehen. Vielmehr reagiert dieses primäre Umsetzungsprodukt rasch mit einem weiteren Mol. der lithiumorganischen Verbindung IX zu dem sekundären Alkohol XVI. Entsprechend verläuft die Umsetzung von IX mit Acetylchlorid. Auch dabei erhält man nicht das Keton XVII, sondern dieses setzt sich sofort mit IX unter Bildung des tertiären Alkohols XVIII um. Durch *Oxydation* im getrockneten Luftstrom wird IX in das 1.2-Bis-[4.6-dimethyl-azulyl-(8)]-äthan (XIV) übergeführt.

Ganz analog der Darstellung des tricyclischen Heptalenderivates XX durch intramolekulare Kondensation des Immonium-Salzes XXI mit der Methylgruppe in 8-Stellung¹⁾ lassen sich diese Heptalenderivate nun auch umgekehrt mit Hilfe der 4- bzw. 8-Methylen-azuleniat-Salze aufbauen. Nach Versuchen von R. PETZOLD¹⁵⁾ reagiert das Natriumsalz VIII mit der Carbonylgruppe des Acetylacetaldehyd-dimethyl-acetals zu dem Acetal XXII, das in Gegenwart von Phosphoroxychlorid eine intramolekulare Kondensation in die 1-Stellung unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zum 1-Alkyliden-azulenium-Salz XXIII eingeht, dessen alkalische Hydrolyse den Kohlenwasserstoff XX liefert.



Zu einem Cycloheptatrieno-dihydropentalen⁹⁾ gelangt man, ausgehend von dem Aldehyd XV. Dieser geht mit Borfluorwasserstoffsäure in das Azulenium-Salz XXIV



¹⁵⁾ R. PETZOLD, Diplomarbeit Univ. Marburg (Lahn) 1962.

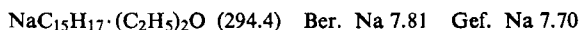
über, dessen vorsichtige Reduktion mit Lithiumalanat das tricyclische System XXV liefert.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für ein H. PATZELT gewährtes Stipendium zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Azulen-Metallverbindungen

Natrium-[1-methyl-7-isopropyl-4-methylen-azuleniat]-monoätherat (VI). — In einem Dreihals-Frittengefäß¹⁶⁾ trägt man in 16 ccm einer 0.65 *m* ätherischen Lösung von *N-Methyl-anilin-natrium*¹⁷⁾ unter Rühren und Reinststickstoff bei Raumtemperatur 1.98 g (10 mMol) *Guajazulen* ein. Dabei färbt sich die zunächst blaue Lösung hellbraun, und ein gelber kristalliner Niederschlag fällt aus. Die Umsetzung kann auch bei tieferer Temperatur (bis -15°) durchgeführt werden. Der Niederschlag wird unter Reinststickstoff abgesaugt (oder aber die überstehende Lösung mit Reinststickstoff durch die Fritte abgedrückt), mit 15 ccm absol. Benzol und 15 ccm absol. Äther gewaschen und dann im N_2 -Strom getrocknet. Man erhält 2.0 g (68 %) luft- und feuchtigkeitsempfindliche, gelbe Blättchen.

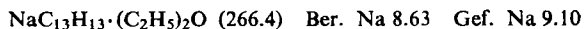


Mit Wasser hydrolysiert die Verbindung augenblicklich. Es wurden aus 294.4 mg der Natriumverbindung 196.5 mg (92 %) *Guajazulen* erhalten.

Natrium-[6-methylen-azuleniat]-monoätherat (VII). — In einem Dreihals-Frittengefäß¹⁶⁾ kühlt man eine Lösung von 1.42 g (10 mMol) *6-Methyl-azulen*¹⁸⁾ in 35 ccm absol. Äther unter Reinststickstoff auf -15° ab und tropft unter Rühren 30 ccm einer 0.65 *m* äther. Lösung von *N-Methyl-anilin-natrium*¹⁷⁾ zu. Man erwärmt dann die violette Mischung 10 Min. auf 0° . Dabei wird sie braun, und gelbe Kristalle fallen aus. Man kühlt sofort auf -40° , saugt oder drückt die Lösung unter Reinststickstoff ab, wäscht den Niederschlag mit absol. Äther und trocknet im N_2 -Strom. Man erhält 2.1 g (88 %) gelbe Kristalle, die mit Wasser sofort unter Rückbildung von 6-Methyl-azulen hydrolysieren. Das Natriumsalz ist bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt haltbar.



Natrium-[4.6-dimethyl-8-methylen-azuleniat]-monoätherat (VIII). — Analog der voranstehenden Vorschrift, jedoch ohne Erwärmen, da die Umsetzung von *4.6.8-Trimethyl-azulen*¹⁹⁾ mit *N-Methyl-anilin-natrium* bereits bei -15° erfolgt. Orangegelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle. Ausbeute 75 % d. Th.



¹⁶⁾ K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961), dort Abb. 7.

¹⁷⁾ K. ZIEGLER, L. JAKOB, H. WOLLTHAN und A. WENZ, Liebigs Ann. Chem. **511**, 64 (1934).

¹⁸⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); K. D. ASMUS, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1960.

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

[4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-methyl-lithium (IX). — Zu einer auf -20° gekühlten Lösung von 850 mg (5 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen¹⁹⁾ in 50 ccm absol. Benzol tropft man unter Reinstickstoff und Rühren 12 ccm einer 0.5 m Lösung von *n*-Butyl-lithium in Benzol. Dabei färbt sich die zunächst violette Lösung gelb. Sie trübt sich bei Raumtemperatur bereits nach 30 Min. unter Abscheidung gelber Flocken. Aus dem nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. bei -20° erhaltenen Rückstand konnte keine definierte Verbindung isoliert werden. — Mit Methanol reagiert die gelbe Lösung augenblicklich unter Rückbildung des eingesetzten 4.6.8-Trimethyl-azulens.

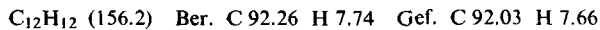
Reaktionen der Azulen-Metallverbindungen mit elektrophilen Agenzien

1-Methyl-4-äthyl-7-isopropyl-azulen (XIIa). — Zu einer Suspension von 1.9 g VI in 30 ccm absol. Äther gibt man unter Rühren 2 g Methyljodid. Die Reaktionsmischung färbt sich rasch blau. Nach ca. 1 Stde. wird vom ausgefallenen Natriumjodid abgesaugt, das blaue Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand an $\text{Al}_2\text{O}_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält 0.95 g (52%) eines blauen Öls, das auf Grund seines Spektrums und des Schmelzpunktes seines Trinitrobenzols mit dem bereits bekannten 1-Methyl-4-äthyl-7-isopropyl-azulen¹³⁾ identisch ist. — Absorptionsmaxima²¹⁾ in *n*-Hexan: 728 (122), 658 (350), 604 (415) m μ (ϵ).

Trinitrobenzolat: Schwarze Nadeln vom Schmp. $119-120^{\circ}$ (aus Äthanol); Lit.¹³⁾: 117° .



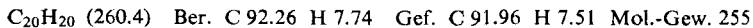
6-Äthyl-azulen. — Aus VII und Methyljodid analog XIIa. Ausbeute 36% d. Th.; violette Tafeln vom Schmp. $50-51^{\circ}$ (aus Methanol). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in *n*-Hexan: 680 (137), 645 (137), 618 (295), 590 (283), 567 (314), 547 (253), 530 (206) m μ (ϵ).



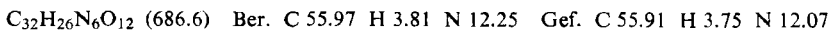
Trinitrobenzolat: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. $100-101^{\circ}$ (aus Äthanol).



4.6-Dimethyl-8-[β -phenyl-äthyl]-azulen (XIIIa). — Zu 100 ccm einer 0.1 m Lösung von IX in Benzol gibt man 2 g frisch dest. Benzylchlorid und erhitzt ca. 1 Stde. zum Sieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit 2n H_2SO_4 , wäscht die organische Phase neutral, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand, ein rotviolettes Öl, wird an $\text{Al}_2\text{O}_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält 2.1 g (81%) des Azulens XIIIa als violettes Öl. — Absorptionsmaxima²¹⁾ in *n*-Hexan: 648 (83), 586 (348), 563 (372), 547 (380) m μ (ϵ).



Bis-trinitrobenzolat: Rote Nadeln vom Schmp. $118-119^{\circ}$ (aus Äthanol).



4.8-Dimethyl-6-[β -phenyl-äthyl]-azulen. — Es wurde zum Vergleich nach dem Verfahren von K. HAFNER und H. KAISER¹⁹⁾ aus 2.6-Dimethyl-4-[β -phenyl-äthyl]-pyrylium-perchlorat²²⁾

²⁰⁾ Es wurde das Aluminiumoxyd der Firma M. WOELM, Eschwege, verwendet.

²¹⁾ Die Absorptionsspektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2 aufgenommen.

²²⁾ nach A. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 208 (1911).

und *Cyclopentadien-natrium* dargestellt. Tiefblaue Kristalle vom Schmp. 83–84°; Ausbeute 77% d. Th. — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 647 (123), 585 (378), 564 (424), 547 (462) m μ (ϵ).

$C_{20}H_{20}$ (260.4) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.51 H 7.46

1.2-Bis-[4.6-dimethyl-azulyl-(8)]-äthan (XIV). — Durch 200 ccm einer auf -20° gekühlten 0.1 m Benzollösung von IX saugt man einen schwachen, über Kieselgel und $CaCl_2$ getrockneten *Luftstrom*. Nach ca. 4 Stdn. wird die violette Lösung mit 2 n H_2SO_4 versetzt, die organische Phase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl chromatographiert man an Al_2O_3 ²⁰⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe II) zunächst mit Petroläther (zur Entfernung von 1.6 g nicht umgesetztem 4.6.8-Trimethyl-azulen), dann mit Benzol. Man erhält 1.47 g (43%; bez. auf umgesetztes Azulen 82%) harte, blauviolette Kristalle vom Schmp. 155–156° (aus Ligroin). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 647 (409), 588 (1029), 547 (1190) m μ (ϵ).

$C_{26}H_{26}$ (385.5) Ber. C 92.25 H 7.75 Gef. C 92.28 H 7.51 Mol.-Gew. 339

Trinitrobenzolat: Rote Nadeln vom Schmp. 185–187° (aus Äthanol).

$C_{32}H_{29}N_3O_6$ (551.6) Ber. C 69.67 H 5.30 N 7.62 Gef. C 69.13 H 5.41 N 7.51

[1-Methyl-7-isopropyl-azulyl-(4)]-essigsäure (XIIb). — Durch eine Suspension von 2 g VI in 30 ccm absol. Benzol leitet man ca. 30 Min. einen kräftigen CO_2 -Strom. Die blaue Mischung wird mit 500 ccm Wasser versetzt, die wäßrige, blaue Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und anschließend mit 2 n H_2SO_4 angesäuert. Die ausgefallene Säure extrahiert man mit Äther, trocknet die ätherische Phase über Na_2SO_4 und entfernt den Äther i. Vak. Man erhält 1.6 g (97%) XIIb in blauen Nadeln. Schmp. 102.5–103.5° (Zers.) nach Umkristallisation aus Petroläther/Essigester (4:1). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 740 (141), 667 (384), 613 (455) m μ (ϵ).

$C_{16}H_{18}O_2$ (242.3) Ber. C 79.32 H 7.48 O 13.20 Gef. C 79.35 H 7.44 O 13.34
Äquiv.-Gew. 239

Azulyl-(6)-essigsäure. — Darstellung analog XIIb aus VII und CO_2 . Ausbeute 52% d. Th.; aus Ligroin blauviolette Kristalle vom Schmp. 126–127° (Zers.). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in Benzol: 690 (102), 650 (147), 625 (296), 594 (300), 573 (326), 555 (275), 536 (228) m μ (ϵ).

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.41 H 5.41 O 17.18 Gef. C 78.01 H 5.39 O 17.53

[4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-essigsäure (XIIIb). — Durch 100 ccm einer auf -20° gekühlten 0.1 m Lösung von IX in Benzol leitet man 2 Stdn. einen über $CaCl_2$ getrockneten CO_2 -Strom. Die Aufarbeitung erfolgt, wie für XIIb beschrieben. Ausbeute 1.76 g (82%). Aus Methanol/Wasser blauviolette Nadeln vom Schmp. 121–122° (Zers.). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in Benzol: 652 (167), 591 (422), 553 (496) m μ (ϵ).

$C_{14}H_{14}O_2$ (214.3) Ber. C 78.48 H 6.59 Gef. C 78.61 H 6.60

Methylester: Aus der Säure XIIIb durch Umsetzung mit *Diazomethan* in Äther. Ausbeute 91% d. Th.; violette Nadeln vom Schmp. 43–46° (aus Methanol). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 652 (147), 592 (410), 553 (492) m μ (ϵ).

$C_{15}H_{16}O_2$ (228.3) Ber. C 78.91 H 7.07 O 14.02 Gef. C 78.74 H 7.11 O 14.39
Mol.-Gew. 230

Trinitrobenzolat des Methylesters: Rotbraune Nadeln vom Schmp. 91—92° (aus Äthanol).

$C_{21}H_{19}N_3O_8$ (441.4) Ber. C 57.15 H 4.35 N 9.52 Gef. C 57.50 H 4.32 N 9.34

1-Methyl-7-isopropyl-4-[\beta-hydroxy-\beta-phenyl-äthyl]-azulen (XIIc). — Zu einer Suspension von 2 g VI in 20 ccm absol. Benzol gibt man 1.0 g frisch dest. *Benzaldehyd*. Die Mischung färbt sich langsam grün. Nach 4 Stdn. versetzt man mit 100 ccm Äther, wäscht die organische Phase mehrmals mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand, ein blaues Öl, wird an $Al_2O_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) zunächst mit Petroläther zur Entfernung von Guajazulen (0.6 g), dann mit Benzol chromatographiert. Man erhält 1.1 g (54%) Carbinol XIIc in hellblauen Nadeln. Schmp. 117—118° (aus Ligroin). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 734 (154), 663 (435), 630 (460), 608 (500) $m\mu$ (ϵ).

$C_{27}H_{24}O$ (304.4) Ber. C 86.81 H 7.94 O 5.25 Gef. C 86.45 H 7.31 O 5.96
Mol.-Gew. 282

1-Methyl-7-isopropyl-4-[\beta,\beta-diphenyl-vinyl]-azulen. — In eine Lösung von 1.8 g (10 mMol) *Benzophenon* in 30 ccm absol. Benzol trägt man unter Reinststickstoff und Rühren 2 g (6.8 mMol) VI ein. Nach ca. 30 Min. wird die blaue Mischung mit 150 ccm Äther versetzt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an $Al_2O_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe III) zuerst mit Petroläther zur Abtrennung von Guajazulen, dann mit Äther. Aus dem ätherischen Eluat erhält man 2.7 g *1-Methyl-7-isopropyl-4-[\beta-hydroxy-\beta,\beta-diphenyl-äthyl]-azulen* (XII d) als blaues Öl, das in einer Mischung von 120 ccm konz. H_3PO_4 und 20 ccm 54-proz. äther. *Borfluorwasserstoffsäure* gelöst wird. Diese Lösung schüttelt man mehrmals mit 50 ccm Benzol aus. Die saure Lösung wird dann mit 500 ccm Eiswasser versetzt und mit Petroläther extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit Wasser neutral, trocknet sie über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Nach der Chromatographie des Rückstandes an $Al_2O_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe I) erhält man 1.1 g (49%) des *Vinylazulens* als grünblaues Harz. — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 767 (226), 680 (610), 637 (700) $m\mu$ (ϵ).

$C_{28}H_{26}$ (362.4) Ber. C 92.77 H 7.23 Gef. C 92.33 H 7.12 Mol.-Gew. 338

4.6-Dimethyl-8-[\beta-hydroxy-\beta-phenyl-äthyl]-azulen (XIIIc). — In 150 ccm einer auf –20 gekühlten 0.1 m Lösung von IX in Benzol tropft man unter Reinststickstoff und Rühren 1.8 g (17 mMol) frisch dest. *Benzaldehyd*, gelöst in 20 ccm absol. Benzol. Dabei erwärmt sich die Mischung auf 0° und färbt sich violett. Nach ca. 4 Stdn. wird mit 2 n H_2SO_4 versetzt, die organische Phase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand chromatographiert man an $Al_2O_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) zunächst mit Petroläther zum Entfernen von 4.6.8-Trimethyl-azulen, dann mit Chloroform. Man erhält 2.43 g (59%) Carbinol XIIIc in blauen Nadeln. Schmp. 78° (aus Äthanol). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in n-Hexan: 640 (192), 587 (473), 550 (563) $m\mu$ (ϵ).

$C_{20}H_{20}O$ (276.4) Ber. C 86.91 H 7.29 Gef. C 87.15 H 7.41 Mol.-Gew. 273

[4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-acetaldehyd (XV). — a) In 100 ccm einer auf –30° gekühlten 0.1 m Lösung von IX in Benzol tropft man unter Reinststickstoff und Rühren 1.35 g (10 mMol) *N-Methyl-formanilid*, gelöst in 20 ccm absol. Benzol. Die Lösung, die dabei rasch violett wird, versetzt man nach ca. 30 Min. mit 5 ccm Methanol, dann mit 100 ccm Wasser, wäscht die organische Phase neutral und trocknet über Na_2SO_4 . Nach weitgehendem Entfernen des

Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Al_2O_3 ²⁰⁾ (basisch, Aktiv.-Stufe III) zunächst mit Petroläther zum Entfernen von 4.6.8-Trimethyl-azulen, dann mit Äther chromatographiert. Das ätherische Eluat enthält den Aldehyd XV, der nur in Lösung längere Zeit beständig ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein violettes Öl, das sich rasch zu einem braunen Harz zersetzt. Es gelang nicht, XV analysenrein zu erhalten.

b) Die Umsetzung der *Azulen-Metallverbindung IX* mit *Orthoameisensäuretriäthylester* zu XV erfolgt analog. — Absorptionsmaxima²¹⁾ in Äther: 648, 588, 552 μm . Das IR-Spektrum (in CCl_4) weist eine ausgeprägte Carbonyl-Bande bei 1689 cm^{-1} auf.

Semicarbazon: Violette Nadeln vom Schmp. 141—143° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Äthanol.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (255.3) Ber. C 70.56 H 6.71 N 16.46 Gef. C 69.98 H 6.43 N 16.89

1.3-Bis-[4.6-dimethyl-azulyl-(8)]-propanol-(2) (XVI). — In 100 ccm einer auf -20° gekühlten 0.1 *m* Lösung von IX in Benzol tropft man unter Reinststickstoff und Rühren eine Lösung von 0.74 g (10 mMol) *Ameisensäureäthylester* in 10 ccm absol. Benzol. Dabei färbt sich die zunächst gelbe Lösung rasch violett und erwärmt sich auf $+5^\circ$. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung mit 2*n* H_2SO_4 versetzt, die violette organische Phase neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 ²⁰⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe II) zunächst mit Benzol zum Entfernen von 4.6.8-Trimethyl-azulen, dann mit Chloroform. Es werden so 1.13 g (61.5%) Carbinol XVI als harte blaue Kristalle gewonnen. Schmp. 141—142° (aus Methylcyclohexan). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in *n*-Hexan: 650 (354), 590 (1124), 551 (1240) μm (ϵ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ (368.5) Ber. C 88.00 H 7.66 Gef. C 87.57 H 7.59 Mol.-Gew. 373

1.3-Bis-[4.6-dimethyl-azulyl-(8)]-2-methyl-propanol-(2) (XVIII). — Aus IX und *Acetylchlorid* analog dem Carbinol XVI. Ausbeute 80% d. Th.; violette Kristalle vom Schmp. 162—163° (aus Methylcyclohexan). — Absorptionsmaxima²¹⁾ in *n*-Hexan: 648 (363), 587 (1103), 550 (1140) μm (ϵ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}$ (382.5) Ber. C 87.91 H 7.91 Gef. C 87.58 H 7.79 Mol.-Gew. 381

γ -[4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]- β -hydroxy-isovaleraldehyd-dimethylacetal (XXII). — In eine Suspension von 2.7 g (10 mMol) VIII in 30 ccm absol. Äther tropft man bei -70° unter Reinststickstoff und Rühren 1.98 g (15 mMol) *Acetylacetaldehyd-dimethylacetal*, wobei sich die zunächst gelbe Mischung violett färbt. Es wird dann ca. 30 Min. bei 20° weitergerührt. Nach Zusatz von Wasser wäscht man die ätherische Phase neutral, trocknet sie über Na_2SO_4 und entfernt den Äther i. Vak. Der Rückstand wird an Al_2O_3 ²⁰⁾ (neutral, Aktiv.-Stufe II) zunächst mit Petroläther zum Entfernen von 4.6.8-Trimethyl-azulen, dann mit Äther chromatographiert. Man erhält 0.66 g (22%) des Acetals XXII als violettes Öl, neben 1.1 g 4.6.8-Trimethyl-azulen, das durch teilweise Enolisierung des Acetylacetaldehyd-dimethylacetals aus der Azulen-Metallverbindung entsteht.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (302.4) Ber. C 75.46 H 8.67 O 15.87 Gef. C 75.64 H 8.68 O 16.39
Mol.-Gew. 298

2.4.7-Trimethyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4':1.11.10-heptalen] (XX). — 3.0 g (10 mMol) des *Acetals XXII*, gelöst in 20 ccm absol. Äther, werden mit 2.0 g (13 mMol) POCl_3 geschüttelt. Dabei färbt sich die violette Lösung zunächst blaugrün, dann grün. Unter Eiskühlung versetzt man mit 2*n* NaOH, wäscht die ätherische Phase neutral, trocknet über Na_2SO_4 und entfernt

den Äther i. Vak. Der Rückstand wird an $\text{Al}_2\text{O}_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält 1.5 g (66%) braune Nadeln vom Schmp. 90° (aus Methanol), die sich mit dem bereits beschriebenen Heptalenderivat XX¹⁾ nach Spektrum, Mischschmelzpunkt und Trinitrobenzolat als identisch erweisen.

4.6-Dimethyl-[cyclopenteno-1'.5'.4':1.9.8-azulen] (XXV). — In eine auf -30° gekühlte Lösung von 1 g [4.6-Dimethyl-azulyl-(8)]-acetaldehyd (XV) (Rohprodukt) in 60 ccm absol. Äther tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 27-proz. äther. Borfluorwasserstoffsäure, bis sich die zunächst violette Lösung entfärbt und sich ein gelbes Öl abscheidet. Dieser Ansatz wird dann, ebenfalls bei -30° , mit 10 ccm einer 1 m Lösung von LiAlH_4 in Äther versetzt und 1 Stde. bei 20° gerührt. Zu der blauen Mischung gibt man 2 n H_2SO_4 und entfernt den Äther i. Vak. Der Rückstand, ein braunrotes Öl, wird an $\text{Al}_2\text{O}_3^{20)}$ (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther chromatographiert. Man erhält 318 mg blaue Kristalle vom Schmp. 63° (aus Äthanol), die mit der bereits beschriebenen⁹⁾ Verbindung XXV nach Spektrum und Mischschmelzpunkt ($62-63^\circ$) identisch sind.

Zur Kenntnis der Azulene, IX*

AZULEN- π -KOMPLEXE

VON KLAUS HAFNER UND KARL-LUDWIG MORITZ**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 12. Oktober 1961

Es werden Darstellung und Eigenschaften einiger kristallisierter Azulen-Tetracyanäthylen-Komplexe und deren Umwandlung in 1- bzw. 3-Tricyanvinyl-azulene beschrieben.

Isolierbare π -Komplexe zwischen elektrophilen Agenzien und aromatischen Donatormolekülen wurden bisher nur in wenigen Fällen bekannt¹⁾.

R. E. MERRIFIELD und W. D. PHILLIPS²⁾ beobachteten die Bildung entsprechender farbiger Komplexe des Benzols und seiner Homologen mit dem elektrophilen Tetracyanäthylen³⁾ in Lösung, ohne sie jedoch zu isolieren⁴⁾.

*) VIII. Mitteilung: K. HAFNER, H. PELSTER und H. PATZELT, Liebigs Ann. Chem. **650**, 80 (1961), voranstehend.

**) Teil der Diplomarbeit K.-L. MORITZ, Univ. Marburg (Lahn) 1960.

1) L. J. ANDREWS, Chem. Reviews **54**, 713 (1954).

2) R. E. MERRIFIELD und W. D. PHILLIPS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2778 (1958).

3) T. L. CAIRNS und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2775 (1958); B. C. MCKUSICK, R. E. HECKERT, T. L. CAIRNS, D. D. COFFMAN und H. F. MOWER, ebenda **80**, 2806 (1958); G. N. SAUSEN, V. A. ENGELHARDT und W. J. MIDDLETON, ebenda **80**, 2815 (1958).

4) D. J. CRAM und R. H. BAUER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5971 (1959), konnten kürzlich kristallisierte Tetracyanäthylen-Komplexe von Paracyclophanen isolieren. Die gleichen Autoren berichten ferner über einen von L. SMITHSON und K. N. TRUEBLOOD isolierten Hexamethylbenzol-Tetracyanäthylen-Komplex (2:1). Wir erhielten dagegen aus Hexamethylbenzol und Tetracyanäthylen einen Komplex (1:1).