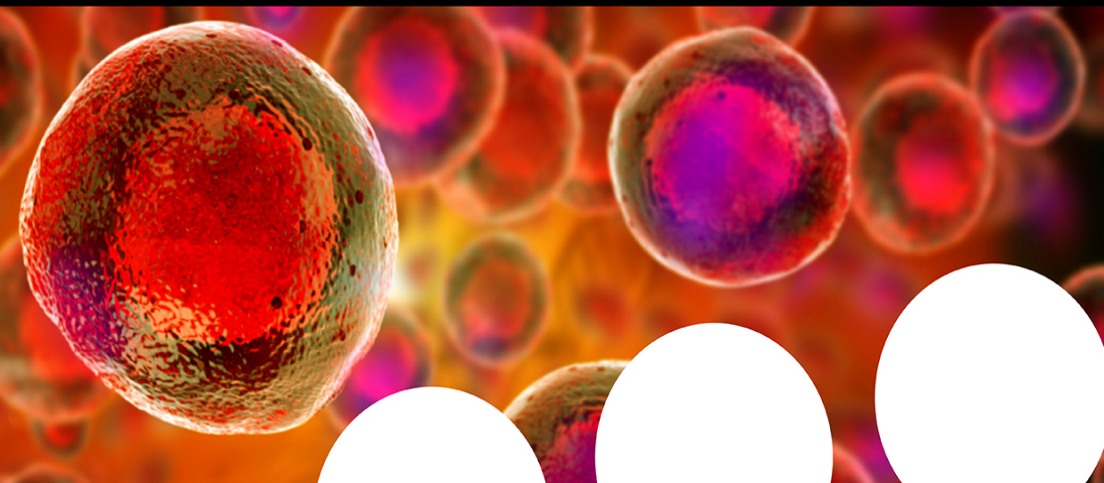


# Your research is important and needs to be shared with the world



## 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](http://www.chemistry-europe.org)

## Zur Kenntnis der Azulene, XI\*

## NUCLEOPHILE SUBSTITUTION HALOGENIERTER AZULENE

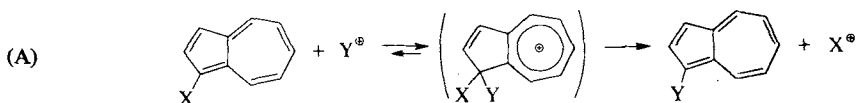
VON KLAUS HAFNER, HEINZ PATZELT\*\* und HANS KAISER\*\*\*

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

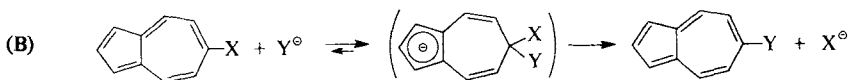
Eingegangen am 11. Dezember 1961

Es werden Darstellung und Eigenschaften einiger in 1- bzw. 6-Stellung halogenierter Azulene und deren Reaktionen mit nucleophilen Agenzien beschrieben. Durch die Polarisation des Azulens bedingt, erfolgen nucleophile Austauschreaktionen im 7-Ring leicht, im 5-Ring dagegen nur in geringem Maße.

Kürzlich berichteten wir über *elektrophile* Verdrängungsreaktionen in 1- bzw. 3-Stellung des Azulens<sup>1)</sup>. Wir konnten zeigen, daß verschiedene elektronegative Substituenten sowie sekundäre und tertiäre Alkylgruppen in diesen Positionen durch elektrophile Agenzien, wie z. B. Aryl-diazonium- oder Acyl-Kationen, substituierbar sind (Gleichung A):



Unser Interesse galt nun der Frage, inwieweit auch *nucleophile* Verdrängungsreaktionen am substituierten Azulen-System möglich sind. Es war zu erwarten, daß solche Reaktionen im negativ polarisierten 5-Ring des Azulens, insbesondere in 1- und 3-Stellung, den Positionen höchster Elektronendichte<sup>2)</sup>, erschwert und in 4-, 6- und 8-Stellung des positivierten 7-Rings, den Positionen geringster Elektronendichte, erleichtert werden (Gleichung B).



Unsere Versuche bestätigen diese Überlegung.

\*) X. Mitteilung: K. HAFNER und K.-F. BANGERT, Liebigs Ann. Chem. **650**, 98 (1961).

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

\*\*\*) Teil der Dissertation H. KAISER, Univ. Marburg (Lahn) 1959.

<sup>1)</sup> K. HAFNER, A. STEPHAN und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961); K.-L. MORITZ, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1962.

<sup>2)</sup> A. JULG, J. Chim. physique Physico-Chim. **52**, 377 (1955) [C. **1956**, 6619].

## DARSTELLUNG HALOGENIERTER AZULENE

In 1- bzw. 3-Stellung halogenierte Azulene haben ANDERSON JR. und Mitarbeiter<sup>3)</sup> durch Einwirkung von *N*-Halogen-succinimiden auf verschiedene Azulene dargestellt. Während nach diesen Autoren mit *N*-Halogen-succinimiden in Benzol zumeist Gemische von in 1- sowie in 1- und 3-Stellung halogenierten Azulenen entstehen, führt nach unseren Beobachtungen die Chlorierung und Bromierung verschiedener Azulene in polaren Lösungsmitteln (Äther, Chloroform oder Essigester), in denen die elektrophile Substitution des bicyclischen Systems erleichtert wird, überaus rasch (z. T. bereits bei  $-20^{\circ}$ ) zu einheitlichen, nur in 1- oder 3-Stellung halogenierten Azulenen in Ausbeuten von ca. 90% d. Th. In siedendem Äther gelangt man in ebenfalls glatter Reaktion unmittelbar zu den 1.3-Dihalogen-Verbindungen. 1.3-Dibromazulene erhält man nach unseren Beobachtungen auch aus Azulenen mit Dioxandibromid<sup>4)</sup> bzw. Pyridin-hydrobromid-perbromid<sup>5)</sup>. Mit *tert.*-Butyl-hypochlorit<sup>6)</sup> entstehen die entsprechenden 1.3-Dichlorazulene. Das bisher unbekannte 1-Jodazulen konnten wir aus Azulen und Jodmonochlorid in Dioxan bereiten.

Ebenso wie im Falle anderer elektrophiler Substitutionsreaktionen am Azulen wird auch die Halogenierung im 5-Ring durch bereits vorhandene elektronegative Substituenten in 1- bzw. 3-Stellung erschwert oder gar verhindert.

Im 7-Ring halogenierte Azulene stellten wir aus 6-Hydroxy-4.8-dimethylazulen<sup>7)</sup> und Phosphorhalogeniden dar. Der Austausch der OH-Gruppe in 6-Stellung gegen Br oder Cl erfolgt leicht mit  $\text{POCl}_3$  bzw.  $\text{POBr}_3$ . Mit  $\text{PCl}_5$  bzw.  $\text{PBr}_5$  entsteht unmittelbar 1.3.6-Trichlor- bzw. 1.3.6-Tribrom-4.8-dimethylazulen.

Alle dargestellten 1-Brom- und 1.3-Dibromazulene sind in Substanz sowie auch in polaren organischen Lösungsmitteln, besonders in Gegenwart von Protonen, nicht sehr beständig. Dagegen sind sie in Benzol oder Petroläther sowie besonders in basischen Lösungsmitteln, z. B. Pyridin, auch bei höheren Temperaturen stabil. Die entsprechenden Chlorazulene sind beständiger. Das in grünen Kristallen anfallende 1-Jodazulen zersetzt sich bereits wenig oberhalb  $20^{\circ}$  explosionsartig unter Abgabe

<sup>3)</sup> A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON und J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).

<sup>4)</sup> A. WURTZ, *Liebigs Ann. Chem.* **122**, 354 (1862).

<sup>5)</sup> S. M. E. ENGLERT und S. M. McELVAIN, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 863 (1929); C. DJERASSI und C. R. SCHOLZ, ebenda **70**, 417 (1948); K. W. ROSENMUND und W. KUHNHENN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 1262 (1923). K. W. ROSENMUND, W. KUHNHENN und W. LESCH, ebenda **56**, 2042 (1923).

<sup>6)</sup> J. KENNER, *Nature* [London] **156**, 369 (1945); C. A. GROB, H. KNY und A. GAGNEUX, *Helv. chim. Acta* **40**, 130 (1957); H. ZIMMER und L. F. AUDRIETH, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3856 (1954).

<sup>7)</sup> K. HAFNER und H. KAISER, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 140 (1958).

von Jodwasserstoff und Jod; Lösungen in unpolaren organischen Lösungsmitteln sind längere Zeit haltbar. Im Gegensatz zu den 1- bzw. 3-Halogen-azulenen sind die in 6-Stellung halogenierten Azulene beständig.

#### NUCLEOPHILE SUBSTITUTION VON 1- BZW. 3-HALOGEN-AZULENEN

Die Beobachtung, daß in 1- bzw. 3-Stellung bromierte Azulene aus Kaliumjodid-Lösung Jod in Freiheit setzen sowie mit *N,N*-Dimethyl-anilin unter Bildung von *p*-Brom-dimethylanilin und Rückbildung der entsprechenden Azulene reagieren, deutet darauf hin, daß diese Azulen-Derivate infolge der negativen Polarisation des 5-Rings bevorzugt ein Halogen-Kation abspalten. Ihre Reaktivität gegenüber nucleophilen Agenzien sollte danach gering sein. Tatsächlich reagieren 1-Brom-azulene sowie 1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulene auch bei höherer Temperatur weder mit Aminen noch mit Alkalialkoholaten oder den Natriumsalzen CH-acider Verbindungen.

Mit CuCN in siedendem Pyridin<sup>8)</sup> oder in Acetonitril konnten wir dagegen einen Austausch von Br gegen CN erreichen. Während in Pyridin auch bei 150° die Ausbeuten an den Nitrilen 35% d. Th. nicht übersteigen und ca. 75% der Halogen-Verbindung unter Bildung von Azulen bzw. 4.6.8-Trimethyl-azulen enthalogeniert werden, erhielten wir in siedendem Acetonitril die Nitrile in Ausbeuten um 80% d. Th. Aus 1.3-Dibrom-4.6.8-trimethyl-azulen wird dabei nur ein Bromatom gegen die Nitril-Gruppe ausgetauscht zum 1-Brom-3-cyan-4.6.8-trimethyl-azulen. Mit Silberrhodanid reagiert das 1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen in siedendem Pyridin unter Bildung des 1-Rhodan-4.6.8-trimethyl-azulens in 90-proz. Ausbeute, während unter den gleichen Bedingungen mit Silberacetat keine Reaktion eintritt.

Alle diese Umsetzungen sind vermutlich keine nucleophilen Substitutionen mit additivem Mechanismus. Vielmehr dürfte einer Eliminierung des Halogen-Anions die Einlagerung des Cyanid- bzw. Rhodanid-Ions folgen oder aber die Schließung der neuen und die Lösung der alten Bindung simultan ablaufen („push and pull“-Mechanismus).

Im Gegensatz zu den 1- bzw. 3-Halogen-azulenen sind die in 2-Stellung halogenierten Azulene infolge der gegenüber der 1- und 3-Stellung geringeren Elektronendichte am C-Atom 2 zu verschiedenen nucleophilen Austauschreaktionen befähigt<sup>9)</sup>.

#### NUCLEOPHILE SUBSTITUTION VON 6-HALOGEN-AZULENEN

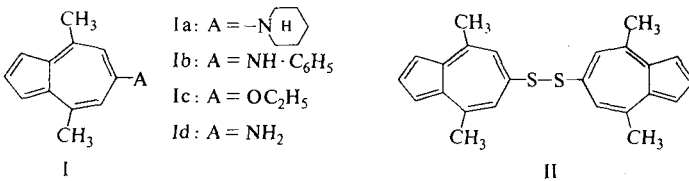
Die leicht erfolgende Umwandlung des 6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulens in 6-Chlor- bzw. 6-Brom-4.8-dimethyl-azulen zeigt, daß nucleophile Verdrängungsreaktionen in 6-Stellung — das gleiche dürfte auch für die 4- und 8-Stellung zutreffen<sup>10)</sup> —

<sup>8)</sup> D. T. MOWRY, Chem. Reviews **42**, 189 (1948), und zwar S. 207.

<sup>9)</sup> T. NOZOE und S. ITÔ, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **19**, 32 (1961).

<sup>10)</sup> D. H. REID, W. H. STAFFORD und J. P. WARD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1100, beobachteten einen Austausch der Methoxylgruppe gegen die Äthoxylgruppe bei Umsetzung von 4-Methoxy-7-carbäthoxy-azulen mit Kaliumhydroxyd in Äthanol.

bevorzugt ablaufen. Die Austauschbereitschaft gegenüber Piperidin liegt beim 6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen zwischen der des 4-Nitro-chlorbenzols und der des 2,4-Dinitro-chlorbenzols<sup>11)</sup>. In siedendem Piperidin erhält man in 30 Min. nahezu quantitativ das 6-Piperidino-4.8-dimethyl-azulen (Ia), mit dem schwächer basischen Anilin weniger rasch das 6-Phenylamino-4.8-dimethyl-azulen (Ib) und mit Natrium-äthylat das 6-Äthoxy-4.8-dimethyl-azulen (Ic). Die Umsetzung des 6-Chlor-4.8-dimethyl-azulens mit Natriumsulfid und Schwefel in siedendem Äthanol führt zu dem



Disulfid II. Beim Versuch, das Chlor in 6-Stellung mit Natriumazid in Dimethylsulfoxyd gegen die Azidgruppe auszutauschen, gelangten wir unmittelbar zum 6-Amino-4.8-dimethyl-azulen (Id), ohne das gewünschte Azidderivat isolieren zu können.

Im Gegensatz zu den in 1-Stellung halogenierten Azulenen reagieren die 6-Halogen-4.8-dimethyl-azulene weder mit Kupfer(I)-cyanid noch mit Silberrhodanid oder Silberacetat. Dies spricht für eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzform b am Grundzustand der in 6-Stellung halogenierten Azulene.



Das spektrale Verhalten der neuen, in 6-Stellung substituierten Azulene steht mit den bekannten Gesetzmäßigkeiten in gutem Einklang. Während Halogene in 1- bzw. 3-Stellung ebenso wie Alkylgruppen in diesen Positionen eine starke bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima des unsubstituierten Azulens bewirken, haben sie in 6-Stellung im Gegensatz zu Alkylgruppen nur einen schwachen bathochromen Einfluß (Abb. 1). Dagegen verursacht die Aminogruppe, die in 1-Stellung stark bathochrom wirkt<sup>6)</sup>, in 6-Stellung eine große hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima im sichtbaren Gebiet, die diejenige der Hydroxy- bzw. Alkoxy-Gruppe in dieser Position weit übertrifft (Abb. 2).

<sup>11)</sup> A. F. HOLLEMAN, W. J. DEMOY und J. TER WEEL, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **35**, 1 (1915); A. F. HOLLEMAN und A. J. DEN HOLLANDER, *ebenda* **39**, 435 (1920).

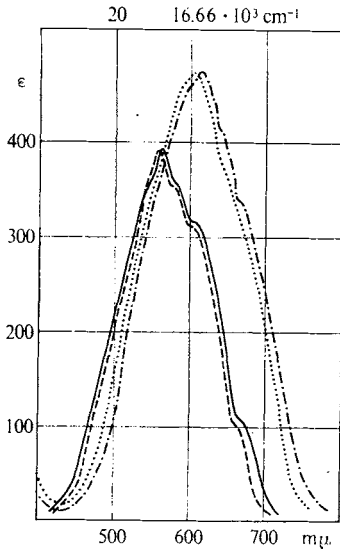


Abbildung 1

Absorptionsmaxima in n-Hexan<sup>12)</sup>

- 6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen
- 6-Brom-4.8-dimethyl-azulen
- - - 1.3.6-Trichlor-4.8-dimethyl-azulen
- ..... 1.3.6-Tribrom-4.8-dimethyl-azulen

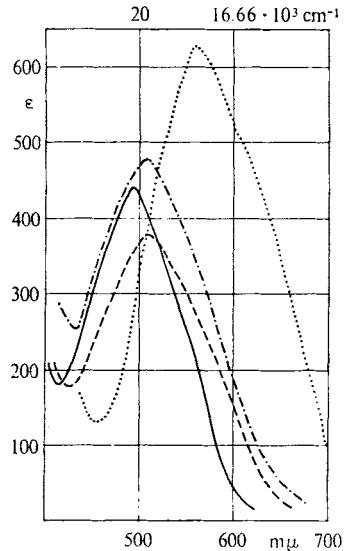


Abbildung 2

Absorptionsmaxima in n-Hexan<sup>12)</sup>

- 6-Amino-4.8-dimethyl-azulen
- 6-Piperidino-4.8-dimethyl-azulen
- - - 6-Anilino-4.8-dimethyl-azulen
- ..... Bis-[4.8-dimethyl-azulyl-(6)]-disulfid

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE herzlich für die Unterstützung dieser Untersuchungen. H. KAISER und H. PATZELT sind der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Spektren wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK2 aufgenommen. Zur Chromatographie verwendeten wir Aluminiumoxyd der Firma M. WOELM, Eschwege. Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

### Darstellung halogenerter Azulene

*1-Brom-azulen.* — 0.5 g (3.9 mMol) *Azulen* und 0.7 g (3.9 mMol) *N-Brom-succinimid* werden in 40 ccm Äther 10 Min. gerührt. Danach engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an einer  $Al_2O_3$ -Säule (neutral, Akt.-Stufe I) mit Äther. Das blaue Eluat wird i. Vak. bei 20° vom Äther befreit. Man erhält 785 mg (97%) 1-Brom-azulen als grün-

<sup>12)</sup> Die Absorptionsmaxima der beschriebenen neuen Azulenderivate sind im experimentellen Teil angegeben.

blaues, nicht sehr beständiges Öl. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 735, 697, 660, 631, 603, 584 m $\mu$  (Lit.<sup>3</sup>): 736, 697, 662, 632, 605, 586 m $\mu$ ).

*Trinitrobenzolat*: Braune Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 105° zersetzen.



*1.3-Dibrom-azulen.* — a) 0.5 g (3.9 mMol) *Azulen* und 1.39 g (7.8 mMol) *N-Brom-succinimid* werden in 60 ccm Äther 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die blaue Reaktionsmischung engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe I) mit Äther. Man erhält 0.93 g (84%) 1.3-Dibrom-azulen in blauen Nadeln vom Schmp. 91–92° (Lit.<sup>3</sup>): 88–89°. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 730 (156), 686 (345), 674 (333), 656 (352), 624 (398) m $\mu$  (e) [Lit.<sup>3</sup>): 755 (116), 730 (145), 686 (337), 675 (326), 658 (341), 625 (390) m $\mu$  (e)].

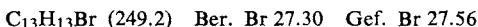
*Trinitrobenzolat*: Braune Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 110° zersetzen.



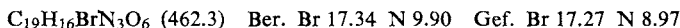
b) In eine Lösung von 0.64 g *Azulen* in 40 ccm Äther und 10 ccm Pyridin tropft man unter Rühren und Kühlung mit Eis/Kochsalz eine Lösung von 1.1 g *Brom* in 25 ccm Dioxan. Nach ca. 10 Min. wird rasch mit 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a) beschrieben. Man erhält 1.1 g (77%) 1.3-Dibrom-azulen.

c) In eine Lösung von 0.32 g (2.5 mMol) *Azulen* und 5 ccm Pyridin in 30 ccm Benzol trägt man unter Rühren in kleineren Anteilen 1.6 g (5 mMol) *Pyridin-hydrobromid-perbromid* ein. Nach ca. 15 Min. wird mit 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Aufarbeitung, wie unter a) beschrieben, ergibt 0.47 g (66%) 1.3-Dibrom-azulen.

*1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen.* — Darstellung analog dem 1-Brom-azulen aus *4.6.8-Trimethyl-azulen*. Ausbeute 93% d. Th. Dunkelblaue Blättchen vom Schmp. 96°. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 672, 612, 587, 568 m $\mu$  (qualitativ).

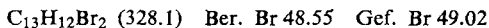


*Trinitrobenzolat*: Rotbraune Nadeln, die sich oberhalb 110° zersetzen.



Beim Schütteln einer äther. Lösung von 1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen mit einer wäßrigen Kaliumjodid-Stärke-Lösung wird Jod frei. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen und *N,N*-Dimethyl-anilin in Benzol isoliert man, neben unverändertem Brom-azulen, *p*-Brom-dimethylanilin vom Schmp. 53–54° (Mischprobe: 53°) und 4.6.8-Trimethyl-azulen.

*1.3-Dibrom-4.6.8-trimethyl-azulen.* — a) Darstellung analog der des 1.3-Dibrom-azulens aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *N-Brom-succinimid*. Ausbeute 93% d. Th. Blaue Nadeln vom Schmp. 74–75° (Zers.) (aus Petroläther). Absorptionsmaximum in n-Hexan: 589 (630) m $\mu$  (e).



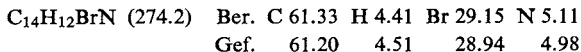
*Trinitrobenzolat*: Rotbraune Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 110° zersetzen.



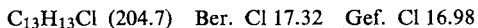
b) Aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *Dioxan-dibromid* analog der Vorschrift für das 1.3-Dibrom-azulen. Ausbeute 72% d. Th.

c) Aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und Pyridin-hydrobromid-perbromid analog der Darstellung des 1.3-Dibrom-azulens. Ausbeute 46% d. Th.

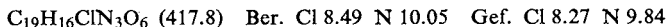
1-Brom-3-cyan-4.6.8-trimethyl-azulen. — Aus 1-Cyan-4.6.8-trimethyl-azulen und N-Brom-succinimid analog der Darstellung des 1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulens. Die Reaktionsmischung wird hierbei 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Ausbeute 84% d. Th. Violette Nadeln vom Schmp. 145–146° (aus Petroläther/Äther 1:1). Absorptionsmaxima in n-Hexan: 633 (154), 541 (550) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).



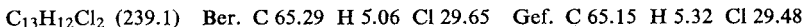
1-Chlor-4.6.8-trimethyl-azulen. — Darstellung analog der Vorschrift für das 1-Brom-azulen aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und N-Chlor-succinimid. Ausbeute 93% d. Th. Dunkelblaue Blättchen, die sich oberhalb 50° zersetzen. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 682 (155), 621 (508), 596 (600), 572 (672) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).



Trinitrobenzolat: Rotbraune Nadeln vom Schmp. 136–137° (aus Äthanol).



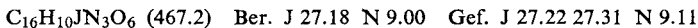
1.3-Dichlor-4.6.8-trimethyl-azulen. — a) Aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und N-Chlor-succinimid analog der Vorschrift für 1.3-Dibrom-azulen. Ausbeute 96% d. Th. Blaue Nadeln vom Schmp. 86–87° (aus Äthanol). Absorptionsmaximum in n-Hexan: 597 (629) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).



b) In eine Lösung von 0.34 g (2 mMol) 4.6.8-Trimethyl-azulen in 30 ccm Benzol tropft man unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 1.08 g (10 mMol) tert.-Butylhypochlorit in 20 ccm Benzol. Nach ca. 15 Min. wird mit Wasser versetzt, die Benzolphase neutral gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und i. Vak. abgedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Äthanol oder Petroläther um. Man erhält 383 mg (80%) 1.3-Dichlor-4.6.8-trimethyl-azulen in blauen Nadeln vom Schmp. 86–87°. Mischschmelzpunkt mit der unter a) dargestellten Verbindung: 85–86°.

1.3-Dichlor-azulen. — Aus Azulen und tert.-Butylhypochlorit analog vorstehender Vorschrift. Ausbeute 78% d. Th. Blaugrüne Nadeln vom Schmp. 88–89° (aus Petroläther) (Lit.<sup>3,13</sup>): 90–90.5°).

1-Jod-azulen. — In eine Lösung von 0.5 g (3.9 mMol) Azulen in 20 ccm absol. Äther + 5 ccm absol. Pyridin tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.65 g (4 mMol) Jodmonochlorid in 10 ccm absol. Dioxan. Nach ca. 15 Min. wird die hellblaue Reaktionsmischung mit 30 ccm 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknete äther. Phase befreit man i. Vak. bei 0° vom Lösungsmittel. Man erhält 0.8 g (79%) hellgrüne Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 25–30° unter Abgabe von Jod und Jodwasserstoff heftig zersetzen. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 722, 633, 624, 596, 575, 552 m $\mu$  (qualitativ). Trinitrobenzolat: Hellbraune Nadeln (aus Äthanol), die sich oberhalb 50° zersetzen.



<sup>13</sup>) A. G. ANDERSON JR. und B. M. STECKLER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4941 (1959).



*6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen.* — 4 g (23 mMol) *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen*<sup>7)</sup> und 3.8 g (25 mMol) *Phosphoroxchlorid* werden in 100 ccm absol. Benzol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit wenig Methanol und anschließend mit Wasser versetzt und die blaue Benzolphase mehrmals mit 2*n* NaOH extrahiert. Danach wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Benzol (i. Vak.). Nach Chromatographie des Rückstandes an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe II) mit Petroläther erhält man 2.5 g (57%) *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* in blauen Nadeln vom Schmp. 104–105° (aus Äthanol). Absorptionsmaxima in *n*-Hexan: 660 (101), 600 (312), 576 (352), 558 (391) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl (190.7) Ber. C 75.59 H 5.81 Cl 18.60 Gef. C 75.31 H 5.66 Cl 18.48

*Trinitrobenzolat:* Rote, glänzende Nadeln vom Schmp. 118–119° (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (403.8) Ber. N 10.41 Gef. N 10.19

*6-Brom-4.8-dimethyl-azulen.* — Aus *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen*<sup>7)</sup> und *Phosphoroxbromid* analog vorstehender Vorschrift. Ausbeute 70% d. Th. Dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 85–86° (aus Äthanol). Absorptionsmaxima in *n*-Hexan: 660 (105), 604 (315), 580 (355), 562 (395) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br (235.1) Ber. C 61.29 H 4.72 Br 33.99 Gef. C 61.50 H 4.60 Br 34.21

*Trinitrobenzolat:* Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 124–125° (aus Äthanol).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (448.3) Ber. N 9.38 Gef. N 9.28

*1.3.6-Trichlor-4.8-dimethyl-azulen.* — Eine Lösung von 1 g *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen*<sup>7)</sup> in 50 ccm absol. Äthylchlorid versetzt man mit 10 g *Phosphorpentachlorid*, das in 50 ccm absol. Äthylchlorid gelöst wurde. Die blaue Reaktionslösung wird ca. 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend mit Wasser versetzt. Die organische Phase wäscht man mehrmals mit 2*n* NaOH, anschließend mit Wasser neutral und entfernt das Lösungsmittel. Der grüne Rückstand wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe II) mit Äther chromatographiert. Man erhält 1.2 g (80%) *1.3.6-Trichlor-4.8-dimethyl-azulen* als grüne Nadeln vom Schmp. 151–152° (aus Petroläther). Absorptionsmaxima in *n*-Hexan: 731 (104), 662 (340), 637 (415), 612 (475), 600 (460) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub> (259.6) Ber. C 55.52 H 3.50 Cl 40.98 Gef. C 55.76 H 3.68 Cl 40.86

*1.3.6-Tribrom-4.8-dimethyl-azulen.* — Aus *6-Hydroxy-4.8-dimethyl-azulen*<sup>7)</sup> und *Phosphorpentabromid* analog vorstehender Vorschrift. Ausbeute 92% d. Th. Grüne Nadeln vom Schmp. 131–132° (aus Äthanol). Absorptionsmaxima in *n*-Hexan: 725 (90), 606 (470) m $\mu$  ( $\epsilon$ ).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub> (392.9) Ber. C 36.68 H 2.31 Gef. C 36.96 H 2.05

#### Umsetzungen von 1-Brom-azulen mit nucleophilen Agenzien

*1-Brom-azulen und Kupfer(I)-cyanid:* 2.07 g *1-Brom-azulen*, 1.7 g *Kupfer(I)-cyanid* und 20 mg *Kupfer(I)-jodid* werden in 50 ccm absol. Acetonitril 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man das Acetonitril ab und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Benzol. Die über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Benzolauszüge werden vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe I) zunächst mit Benzol zur Elution des nicht umgesetzten *1-Brom-azulens* (245 mg, 12%), dann mit Essigester chromatographiert.

Man erhält 1,22 g (80%) *1-Cyan-azulen* als violette Nadeln vom Schmp. 54–55° (aus Petroläther) (Lit.<sup>14</sup>) 54–55°. Mischprobe: 53–55°.

Bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel anstelle von Acetonitril sinkt die Ausbeute an *1-Cyan-azulen* auf 32% d. Th.

*1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen und Kupfer(I)-cyanid*: Die Reaktion wird in der für *1-Brom-azulen* beschriebenen Weise durchgeführt. Man erhält *1-Cyan-4.6.8-trimethyl-azulen* (83% d. Th.) in roten Nadeln vom Schmp. 126–127° (aus Äthanol) (Lit.<sup>14</sup>): 126 bis 126,5°. Mischprobe: 126–127°.

*1.3-Dibrom-4.6.8-trimethyl-azulen und Kupfer(I)-cyanid*: Die Reaktion wird in der für *1-Brom-azulen* beschriebenen Weise ausgeführt. Man erhält 63% *1-Brom-3-cyan-4.6.8-trimethyl-azulen* in violetten Nadeln vom Schmp. 145–146° (aus Äthanol). Mischprobe: 144–145°. Daneben werden 13% unverändertes *1.3-Dibrom-4.6.8-trimethyl-azulen* zurückgewonnen.

*1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen und Silberrhodanid*: 2 g *1-Brom-4.6.8-trimethyl-azulen* und 2,5 g *Silberrhodanid* werden in 60 ccm Pyridin 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man das Pyridin i. Vak. ab und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Benzol. Die vereinigten Benzolextrakte werden i. Vak. vom Benzol befreit. Aus Äthanol erhält man 1,7 g (92%) *1-Rhodan-4.6.8-trimethyl-azulen* als rote Nadeln vom Schmp. 122–123°. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 590 (260), 548 (530), 533 (560), 520 (550) m $\mu$  (e).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NS (227,3) Ber. C 73,97 H 5,76 N 6,16 Gef. C 74,27 H 5,80 N 5,99

#### Umsetzungen von 6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen mit nucleophilen Agenzien

*Mit Piperidin*: Eine Lösung von 0,3 g *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* in 10 ccm *Piperidin* wird 30 Min. zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und mit Äther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 2*n* Essigsäure, dann mit Wasser neutral gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus Methanol erhält man 360 mg (95%) *6-Piperidino-4.8-dimethyl-azulen* (Ia) als rote Blättchen vom Schmp. 86–87°. Absorptionsmaximum in n-Hexan: 509 (380) m $\mu$  (e).

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N (239,4) Ber. C 85,30 H 8,84 N 5,85 Gef. C 84,98 H 8,83 N 6,27

*Trinitrobenzolat*: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 172–173° (aus Äthanol).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (452,5) Ber. C 61,05 H 5,35 N 12,38 Gef. C 61,53 H 5,80 N 12,06

*Mit Anilin*: Eine Lösung von 0,3 g *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* in 10 ccm *Anilin* wird 5 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit Wasser neutral und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Entfernung des Lösungsmittels chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Akt.-Stufe II) mit Petroläther zur Elution des nicht umgesetzten *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulens* (54 mg), dann mit Petroläther/Äther (30:1) zur Elution des *6-Phenyl-amino-4.8-dimethyl-azulens* (Ib). Ausbeute 148 mg (38%; 46% ber. auf umgesetztes Ausgangsprodukt) rote Blättchen vom Schmp. 106–107° (aus Methanol/Wasser). Absorptionsmaximum in n-Hexan: 508 (477) m $\mu$  (e).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N (247,3) Ber. C 87,41 H 6,93 N 5,66 Gef. C 87,41 H 6,96 N 5,89

<sup>14</sup> K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. 625, 108 (1959).

*Trinitrobenzolat*: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 169—170° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{20}N_4O_6$  (460.4) Ber. C 62.60 H 4.38 N 12.17 Gef. C 63.17 H 4.41 N 12.85

Mit *Natriumäthylat*: 0.3 g *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* werden in 10 ccm 1 *m* Äthanol. *Natriumäthylat* 9 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die rote Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und mit Petroläther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge trocknet man über  $Na_2SO_4$ , verdampft i. Vak. und chromatographiert an  $Al_2O_3$  (neutral, Akt.-Stufe II) zunächst mit Petroläther zur Elution des nicht umgesetzten *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulens* (115 mg), dann mit Petroläther/Äther (30:1) zur Elution des *6-Äthoxy-4.8-dimethyl-azulens* (Ic). Ausbeute 158 mg (50%; 82% ber. auf umgesetztes Ausgangsprodukt) rote Kristalle vom Schmp. 87—88° (Lit.<sup>7)</sup>: 88—89°. Mischprobe: 86—88°. *Trinitrobenzolat*: Schmp. 118—119° (Lit.<sup>7)</sup>: 118—119°).

Mit *Natriumsulfid*<sup>15)</sup>: Eine Lösung von 0.3 g *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen*, 0.5 g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  und 0.1 g *Schwefel* in 20 ccm Äthanol wird 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wird mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man neutral, trocknet über  $Na_2SO_4$  und chromatographiert nach Entfernung des Lösungsmittels an  $Al_2O_3$  (neutral, Akt.-Stufe II) zunächst mit Petroläther, dann mit Petroläther/Äther (30:1). Man erhält 180 mg *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* zurück und 35 mg (11%; 29% ber. auf umgesetztes Ausgangsprodukt) *II* in blauen Blättchen vom Schmp. 183° (aus Essigester). Absorptionsmaximum in *n*-Hexan: 560 (627)  $m\mu$  ( $\epsilon$ ).

$C_{24}H_{22}S_2$  (374.5) Ber. C 76.96 H 5.92 S 17.12 Gef. C 76.30 H 6.21 S 17.10

Mit *Natriumazid*: Eine Lösung von 0.3 g *6-Chlor-4.8-dimethyl-azulen* und 1 g  $NaN_3$  in 10 ccm Dimethylsulfoxyd wird 12 Stdn. auf 100° erwärmt und anschließend in der für *Ia* beschriebenen Weise aufgearbeitet. Man erhält 80 mg (30%) *Id* in roten Kristallen vom Schmp. 214—216° (aus Methanol). Absorptionsmaximum in *n*-Hexan: 488 (440)  $m\mu$  ( $\epsilon$ ).

$C_{12}H_{13}N$  (171.2) Ber. C 84.17 H 7.85 N 8.18 Gef. C 84.37 H 7.37 N 8.18

<sup>15)</sup> H. MAUSS, Dissertation Univ. Marburg (Lahn), in Vorbereitung.