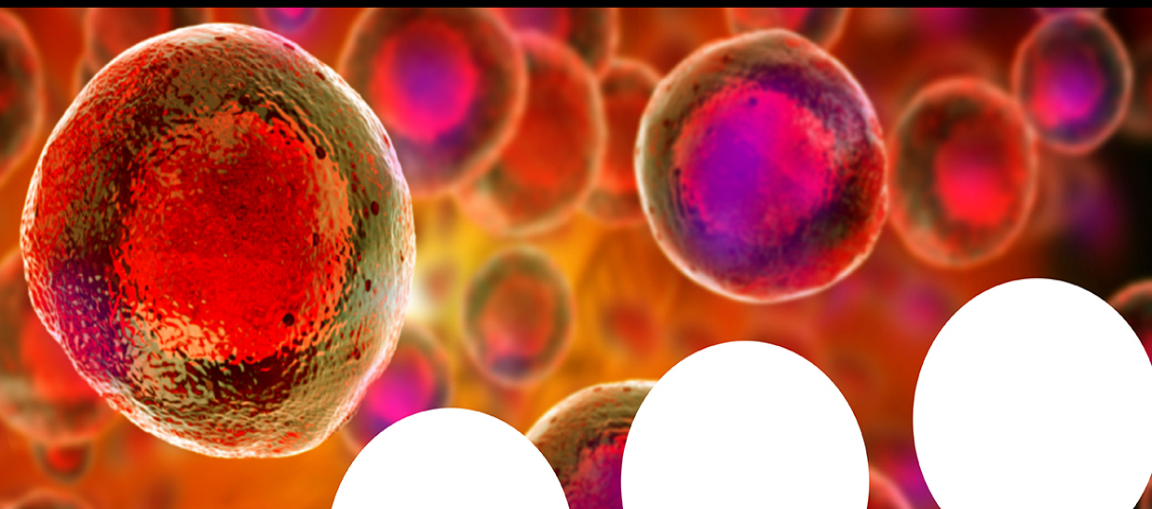


Your research is important and needs to be shared with the world



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

Einführung funktioneller Gruppen in den siebengliedrigen Ring des Azulens^{1,2)}

Siegfried Hünig*^a, Klaus Hafner*^b, Burkhard Ort^{a,3)} und Manfred Müller^{b,4)}

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 18. Dezember 1985

Die Substitution in 4- und 6-Position des Azulens (**1**) wird durch Einsatz neuer Nucleophile (dehydrierende Aufarbeitung) erweitert: Lithiierte Methylphosphonsäureester und Formaldehyd-dithioacetale liefern die 4- und 6-Azulenylmethylphosphonsäureester **4–7** und 4- und 6-Azulenecarbaldehyd-dithioacetale **11**, **15** und **25**. Diese lassen sich zu den entsprechenden Aldehyden spalten. Zweckmäßiger werden 4- und 6-Azulenecarbaldehyd (**23** und **27**) über die Reaktion von **1** mit Lithium-(diethylamino)acetonitril synthetisiert. Das Verhältnis 4:6-Substitution in Abhängigkeit vom Nucleophil wird diskutiert.

Introduction of Functional Groups into the Seven-membered Ring of Azulene

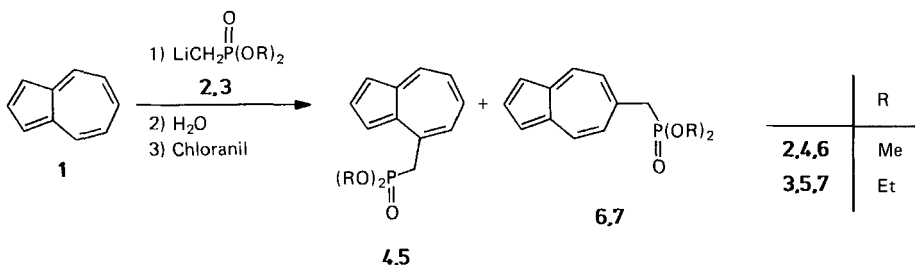
Substitution in 4- and 6-position of azulene (**1**) is extended by new nucleophiles (work-up with dehydrogenation): Lithiated methylphosphonates and formaldehyde dithioacetals yield 4- and 6-azulenylmethylphosphonic esters **4–7**, and 4- and 6-azulenecarbaldehyde dithioacetals **11**, **15**, and **25**. Their cleavage leads to the corresponding aldehydes. More conveniently, 4- and 6-azulenecarbaldehyde (**23** and **27**) are synthesized via the reaction of **1** with lithium (diethylamino)acetonitrile. The dependence of 4/6-substitution from the nucleophile is discussed.

Zur Synthese von ω,ω' -Diazulenylpolyenen⁵⁾ mit der Wittig- oder Horner-Emmons-Reaktion sowie zur Darstellung von Azulenophanen⁴⁾ wurden Azulenderivate mit entsprechenden funktionellen Gruppen in den Stellungen 1, 4 und 6 benötigt.

Im Zusammenhang mit der leichten elektrophilen Substitution des Azulens im Fünfring⁶⁾ wurden sowohl (1-Azulenylmethyl)triphenylphosphoniumsalz⁷⁾ als auch 1-Azulenecarbaldehyd^{6,8)} bereits beschrieben, während die entsprechenden 4- und 6-Derivate nicht bekannt waren. Außer der Alkylierung und Arylierung nach Hafner et al.⁹⁾ sowie einigen problematischen Aminierungen¹⁰⁾ wurde kaum über weitere Versuche zur nucleophilen Substitution des siebengliedrigen Rings des Azulens berichtet. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir einige neue Methoden zur Funktionalisierung von Azulen in 4- und 6-Stellung.

Synthese der 4- und 6-Azulenylmethylphosphonsäureester 4–7

Das einfachste *Wittig*-Reagens, Methyltriphenylphosphoran, dessen Reaktivität z. B. gegenüber sterisch gehinderten Ketonen^{11a)} und Oxiranen^{11b)} recht gering ist, reagiert auch nicht mit Azulen in Ether bei Raumtemperatur. Dagegen setzen sich die wesentlich nucleophileren P=O-stabilisierten Anionen **2** und **3**¹²⁾ schon bei -30°C mit Azulen unter Entfärbung der blauen Lösung um.



Nach Hydrolyse und Dehydrierung mit Chloranil liegt ein Gemisch der 4- und 6-Derivate **4** (34%) und **6** (7%) bzw. **5** (50%) und **7** (14%) vor, wobei das Diethylphosphonat **3** die höhere Gesamtausbeute liefert. Variationen der Reaktion mit **3** in Bezug auf Temperatur (-30 bis $+25^{\circ}\text{C}$) und Gegenion (Li^{\oplus} , K^{\oplus}) änderte kaum die Gesamtausbeute (60–80% chromatographisch reines Gemisch) und das Produktverhältnis von **5**:**7** (3,6:1 bis 5:1).

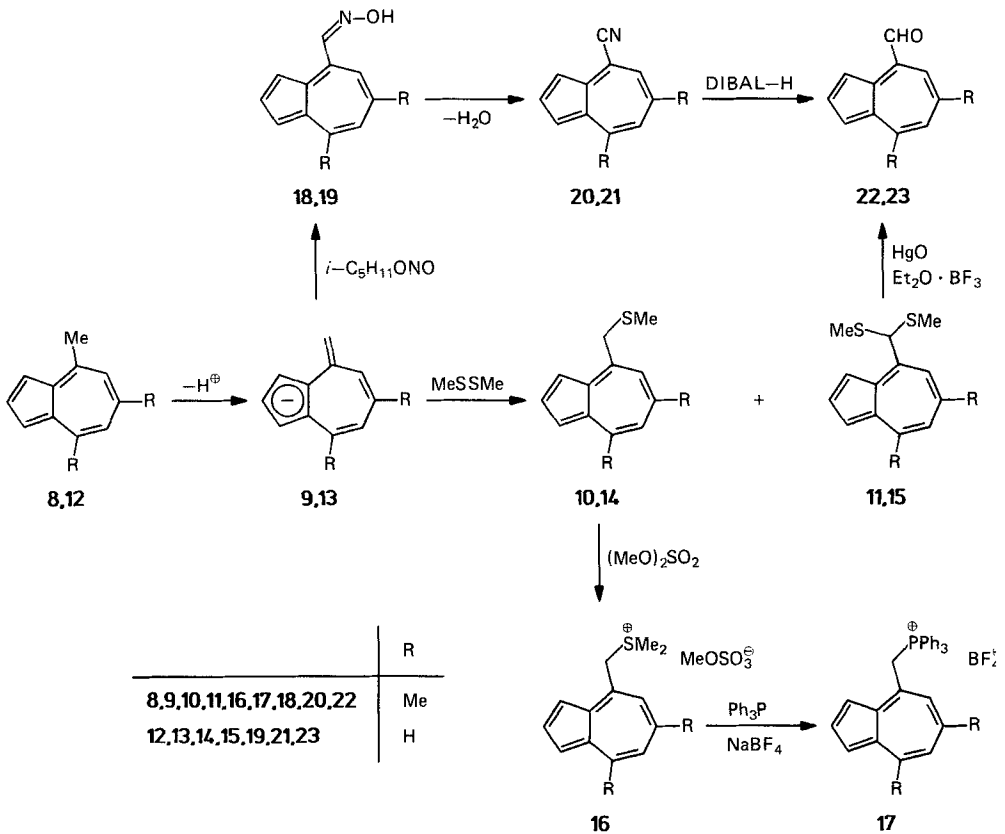
Anscheinend existieren bisher keine Beispiele für eine nucleophile Einführung der Methylphosphonatgruppe in Aromaten. Dieser Weg dürfte sich lohnen, wenn die meist übliche *Arbusov*-Reaktion¹³⁾ versagt.

Die direkte Einführung einer Phosphor-aktivierten Methylengruppe in 4- oder 6-Stellung des Azulens läßt sich umgehen, wenn man von 4- bzw. 6-Methylazulenderivaten ausgeht. Unter Ausnutzung der Acidität der 4- und 6-Methylgruppe^{9c)} läßt sich z. B. in 4,6,8-Trimethylazulen (**8**) mit Natrium-*N*-methylanilid in Ether das Anion **9** erzeugen, das mit Dimethyldisulfid zu 74% den Thioether **10** und zu 10% das Dithioacetal **11** liefert. **10** läßt sich über das Sulfoniumsalz **16a** zu 81% in das Phosphoniumsalz **17** überführen^{4,14)}.

Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus 4-Methylazulen (**12**) nur 27% **14** und **15**. Ersetzt man Ether durch THF, wodurch die nucleophile Addition der Base unterdrückt wird (vgl. Lit.¹⁵⁾, und arbeitet man bei -70°C mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) als Base, so fallen 70% 7:1-Gemisch von **14** und **15** an, aus dem sich **14** in 62proz. Ausbeute chromatographisch gewinnen läßt.

Analog der Darstellung von **10** und **14** liefern die 4-Methylenazuleniat-Salze **9** und **13** mit Isoamylnitrid die 4-Azulencarbaldehyd-oxime¹⁶⁾ **18** und **19** mit 40 bzw. 45% Ausbeute, deren Dehydratisierung 75 bzw. 83% der 4-Azulencarbonitrile¹⁶⁾ **20** und **21** ergibt. Ihre Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) führt zu 51 bzw. 43% der 4-Azulencarbaldehyde **22** und **23**¹⁷⁾.

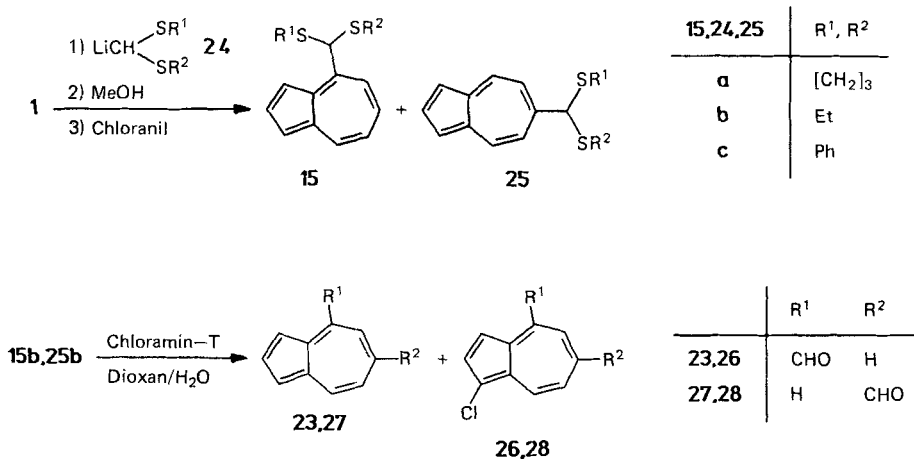
Trotz dieser positiven Ergebnisse wurden diese Wege nicht weiterverfolgt, da sich inzwischen die direkte Kernsubstitution des Bicyclus zu in 4- oder 6-Stellung funktionalisierten Azulen als rationeller erwies.



Synthese von 4- und 6-Azulencarbaldehyd (23 und 27)

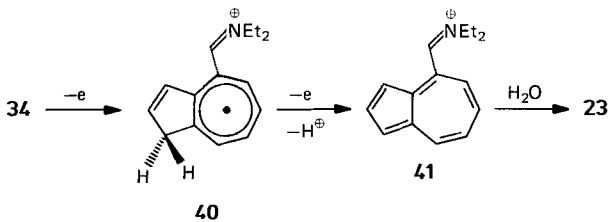
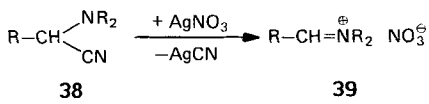
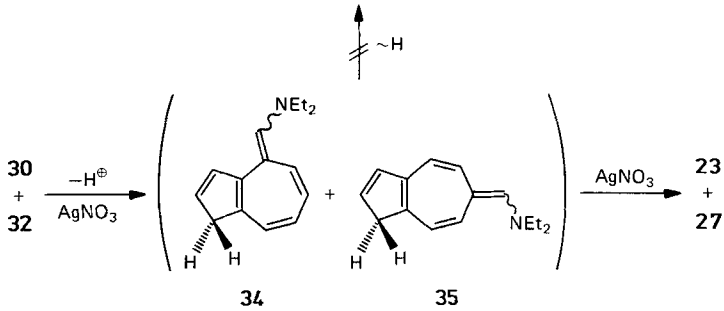
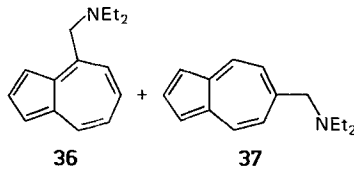
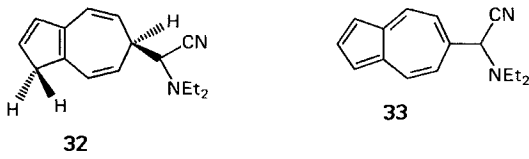
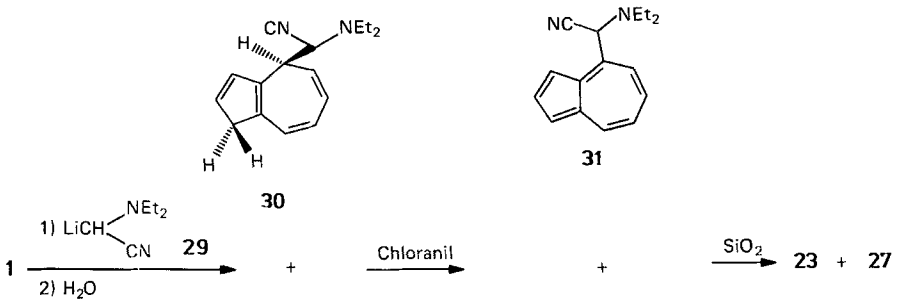
Als Formyl-Anion-Äquivalente¹⁸⁾ haben sich vor allem Dithioacetale des Formaldehyds¹⁹⁾ bewährt. Sie sollten die gewünschten Azulenderivate liefern, wobei allerdings wegen der hohen Empfindlichkeit des Azulensystems mit Schwierigkeiten bei der Freisetzung der Aldehydfunktion zu rechnen war. Der am häufigsten eingesetzte Vertreter, 2-Lithium-1,3-dithianid (**24a**)²⁰⁾, welches auch mit elektronenarmen Aromaten wie Pyridin²¹⁾ und Nitrobenzol²²⁾ reagiert, setzt sich erwartungsgemäß rasch mit **1** um. Nach Mitteldruckchromatographie des dehydrierten Produktgemisches fallen die 4- und 6-Azulenderivate **15a** und **25a** in Ausbeuten von 54 bzw. 26% als stabile Feststoffe an. In gleicher Weise lassen sich aus **1** und **24b** die Dithioacetale **15b** (60%) und **25b** (30%) bereiten. Die größere Raumerfüllung von Phenylgruppen ließ erwarten, daß mit dem Anion **24c** ein höherer Anteil an 6-Derivat **25c** entsteht. Tatsächlich zeigt die NMR-Analyse der Dihydroderivate (s. u.) vor der Reaktion mit Chloranil ein Verhältnis Dihydro-**15c**:Dihydro-**25c** = 1:2. Bei der Dehydrierung wird jedoch Dihydro-**15c** stärker zerstört als Dihydro-**25c**, so daß schließlich nur 11% zersetzliches **25c** resultierten.

Mit Chloramin T lassen sich aus den Dithioacetalen **15b** und **25b** die Aldehyde **23** und **27** freisetzen. Mitteldruckchromatographie zeigt allerdings, daß außerdem die empfindlichen Chloraldehyde **26** und **28** entstehen. Diese unerwünschte Nebenreaktion läßt sich auch nicht durch sehr langsame Zugabe der erforderlichen Menge Chloramin T unterdrücken.



Unter den gleichen Reaktionsbedingungen werden die Dithioacetale **15a** und **25a** nicht angegriffen, während **25c** nur zu Zersetzungsprodukten reagierte, in denen sich der Aldehyd nicht nachweisen ließ. Auch Spaltungsversuche durch Methylierung mit Methyljodid²³⁾ oder Kupfer(II)-oxid²⁴⁾ blieben erfolglos. Mit Quecksilber(II)-oxid in Gegenwart von Bortrifluorid-Diethylether läßt sich **11** in einer Ausbeute von 29% in 6,8-Dimethyl-4-azulencarbaldehyd (**22**) überführen¹⁷⁾. Nach diesen Ergebnissen war es sinnvoll, einen grundsätzlich anderen Weg zur Formylierung von Azulenen im siebengliedrigen Ring einzuschlagen.

Gegenüber den Formyl-Anion-Äquivalenten **24a–c** sollte das von *Stork*²⁵⁾ eingeführte **29**²⁶⁾ Vorteile bieten, da sich die entstehenden α -Aminonitrile bereits durch 30proz. Oxalsäure²⁵⁾, durch Chromatographie an Kieselgel²⁵⁾ oder mit Kupfersalzen in Alkohol²⁷⁾ in die Aldehyde verwandeln lassen. Tatsächlich addiert sich **29** glatt an **1** unter Entfärbung. Nach Protonierung resultiert ein bräunliches Öl, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren keine schlüssigen Hinweise auf die vermuteten Dihydroazulene **30** und **32** liefern. Chloranil erzeugt langsam unter Blaufärbung zwei Azulenderivate (DC), vermutlich **31** und **33**, die sich aber ebenfalls im Gemisch nicht NMR-spektroskopisch identifizieren ließen. Daß diese Aminonitrile vorgelegen haben müssen, zeigt die Chromatographie an Kieselgel: Neben 13% Azulene (**1**) (aus **30** und **32**?) können je 9% der gesuchten Aldehyde **23** und **27** isoliert werden.



Die Dehydrierung der Dihydroazulene **30** und **32** mit Chloranil sollte sich durch Einsatz von Silbernitrat umgehen lassen, das α -(Dialkylamino)nitrile **38** zu Iminiumsalzen **39** spaltet²⁸⁾. **30** + **32** könnten somit nach Deprotonierung in die Enamine **34** + **35** übergehen, deren Aromatisierung zu den [(Diethylamino)methyl]azulenen **36** und **37** zu erwarten war. Bei der Reaktion von Silbernitrat mit **30** + **32** tritt die erwartete Blaufärbung auf, jedoch scheidet sich ein dunkler Niederschlag und schließlich ein Silberspiegel ab. Chromatographische Aufarbeitung liefert die Aldehyde **23** und **27**, und zwar mit überschüssigem Silbernitrat in maximalen Ausbeuten von 23 bzw. 26%. Dieses Ergebnis ist nicht ganz unerwartet, da bereits einfache Enamine und besonders Endiamine von Silber-Ionen zu Radikalkationen oxidiert werden²⁹⁾. Vermutlich geht daher **34** über **40** in **41** über, das schließlich zu **23** hydrolysiert wird (entsprechendes gilt für **35**). Allerdings kann eine nachträgliche Dehydrierung von **34** und **35** nicht völlig ausgeschlossen werden.

Obwohl die Gesamtausbeute an **23** und **27** (49%) über das (Diethylamino)acetonitril hinter der Dithioacetal-Methode (63%) zurückbleibt, kommt auch diesem Weg wegen seiner Einfachheit und der unproblematischen Reinigung und Trennung der isomeren Aldehyde präparatives Interesse zu.

Zur Regioselektivität der nucleophilen Addition bzw. Substitution an Azulen

Da Nucleophile das Azulensystem nur in den Positionen 4 (\equiv 8) und 6 angreifen, ist eine statistische Verteilung von 67% 4(\equiv 8)-Angriff und 33% 6-Angriff zu erwarten. Nimmt man an, daß sich die etwas geringere Atomlokalisierungsenergie L_p^- und Ladungsdichte m in 4(8)-Position ($L_p^- = 1.92$; $m = 0.855$ ³⁰⁾) im Vergleich zur 6-Position ($L_p^- = 1.99$; $m = 0.870$ ³⁰⁾) schon im Übergangszustand auswirkt,

Tab. 1. Verhältnis des C-4/C-6-Angriffs von unterschiedlichen C-Nucleophilen bei der nucleophilen Addition bzw. Substitution von Azulen (I)

Nucleophil	Produkt-Verhältnis C-4/C-6	Literatur
LiCH ₃	90/10 ^{a)}	15)
NaCD ₂ S(O)CD ₃	90/10 ^{a)}	15)
Li(CH ₂ P(O)(OEt) ₂)	80/20 ^{b)}	exp. Teil
LiCH[SCH ₂] ₂ CH ₂	67/33 ^{b)}	exp. Teil
LiCH(SEt) ₂	67/33 ^{b)}	exp. Teil
LiCH(CN)NEt ₂	50/50 ^{c)}	exp. Teil
LiCH(SPh) ₂	33/67 ^{d)}	exp. Teil
LiC(SEt) ₃	< 5 / > 95 ^{d)}	33)
NaCPh ₃	< 5 / > 95 ^{a,b)}	15)

a) Bezogen auf die primär gebildeten Addukt-Anionen, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. — b) Bezogen auf die isolierten Substitutionsprodukte. — c) Bezogen auf die isolierten Aldehyde **23** und **27**. — d) Bezogen auf die Dihydroazulene, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

so sollte bei vorwiegender Ladungskontrolle („harte Nucleophile“³¹⁾ die 4(8)-Substitution noch stärker bevorzugt sein. Dagegen sollte infolge der LUMO-Orbitalkoeffizienten $c_{4(8)} = -0.470$, $c_6 = 0.551$ ³⁰⁾ bei überwiegender Orbitalkontrolle („weiche Nucleophile“³¹⁾ bevorzugte 6-Substitution eintreten.

Die hier vorgelegten Beispiele (vgl. auch Lit.³²⁾, zusammen mit der Untersuchung dieses Problems anhand der in Lösung erzeugten anionischen Addukte (NMR-Analyse)¹⁵⁾, zeigen, daß eine Skala von 90% 4-Substitution bis zu ca. 100% 6-Substitution überstrichen wird. Die in Tab. 1 zusammengestellten Daten lassen sich nach dem „hart/weich“-Konzept³¹⁾ interpretieren. Es ist aber nicht auszuschließen, daß auch mit zunehmender Raumerfüllung des Nucleophils die 6-Substitution bevorzugt wird. Allerdings ist zu bedenken, daß die metallorganischen Reagentien vermutlich nicht als Monomere reagieren³²⁾.

Strukturermittlung der Produkte

Die Unterscheidung und Identifizierung der hier behandelten 4/6-Isomerenpaare **4/6**, **5/7**, **15a**—**c/25a**—**c**, **23/27** und **26/28** gelingt leicht durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen des 4- und 6-Methylazulens³⁴⁾. Wegen der höheren Symmetrie weisen die 6-Isomeren im Aromatenbereich linienärmere Spektren auf. Außerdem sind die Signale der 4(8)-Protonen ($\delta \approx 8.2$) und der 2-Protonen ($\delta \approx 7.9$) stets von denen der übrigen Protonen nach tiefem Feld abgesetzt, so daß auch das Intensitätsverhältnis dieser Signalgruppe (1:1 bei 4-Substitution, 2:1 bei 6-Substitution) zur Identifizierung der Isomeren herangezogen werden kann. Außerdem erscheint, wie das CH₃-Signal des 4-Methylazulens (**12**)³⁴⁾, auch das CH₂-Dublett der 4-Phosphonester **4** und **5** bei tieferem Feld ($\delta = 3.8$) im Vergleich zu den 6-Isomeren **6** und **7** ($\delta = 3.2$).

Die Chloraldehyde **26** und **28** zeigen im Massenspektrum neben dem Molekülpeak $m/z = 190$ den für chlorhaltige Verbindungen typischen Isotopenpeak³⁵⁾ $m/z = 192$. Die ¹H-NMR-Spektren von **26** und **28** vereinfachen sich im Fünfringteil jeweils zu einem AX-System mit zwei Dubletts für 2-H und 3-H mit $J_{2,3} = 4.3$ Hz. Sowohl in **26** als auch in **28** erscheint gegenüber den chlorfreien Aldehyden **23** und **27** das Aldehydproton nur um ca. 0.15 ppm nach tieferem Feld verschoben. Damit wird für **26** die 1-Stellung des Chloratoms wahrscheinlich, da bei (*peri*-ständiger) 3-Substitution ein wesentlich stärkerer Einfluß auf das Aldehydproton zu erwarten ist.

Das Rohgemisch der isomeren 1,4- und 1,6-Dihydroazulene³⁶⁾ von **15c** und **25c** läßt sich anhand eines 400-MHz-¹H-NMR-Spektrums zuverlässig analysieren, wobei allerdings anstelle von Dihydro-**15c** das weniger wahrscheinliche 3,4-Dihydroderivat nicht auszuschließen ist. Die getroffene Strukturzuordnung stimmt damit überein, daß sich die Protonensignale der CH₂-Gruppe in 1-Stellung wegen der größeren Nähe des Substituenten in Dihydro-**15c** stärker unterscheiden ($\delta = 2.59$ und 2.89) als in Dihydro-**25c** ($\delta = 3.18$ und 3.22), wobei die geminale Kopplungskonstante in beiden Fällen $J_{1,1'} = 24$ Hz beträgt. Ein Teil der Signale ähnelt denen des 1,1',6,6'-Tetrahydro-6,6'-biazulens^{37,38)} sowie des 1,6-Dihydro-6-[tris-(ethylthio)methyl]azulens³³⁾ (vgl. auch Tab. 1), die damit Dihydro-**25c** als Haupt-

und gibt eine Lösung von 1.54 g (12.0 mmol) Azulen (**1**) in 20 ml THF zu, die sich rasch nach Orange verfärbt. Man versetzt mit 5 ml Wasser, erwärmt langsam auf Raumtemp., kühlt wiederum auf -30°C ab, versetzt mit 4.42 g (18.0 mmol) Chloranil und läßt nach langsamen Erwärmen auf Raumtemp. 30 h rühren. Das Reaktionsgemisch wird eingengt, in wenig Ethylacetat gelöst und über eine Säule (40×3 cm, Kieselgel 63–200 μm , Ethylacetat) unter geringem Überdruck chromatographiert. Nach einem braunen Vorlauf wird eine breite blaue Zone eluiert, die nach Einengen der Lösung 2.67 g blaues Öl ergibt. Das Produktgemisch wird mittels MPLC (B-Säule, Eluens: Ethylacetat/Aceton 9:1, $F = 40$ ml/min, Dosierung 30–40 mg) getrennt.

1. Fraktion ($t_{\text{R}} = 30$ min); 1.62 g (50%) **5** als blaues Öl. Für die Elementaranalyse wurde ein kleiner Teil bei $100^{\circ}\text{C}/3 \cdot 10^{-5}$ Torr ohne Verlust destilliert. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 245 (4.42), 281 (4.64), 287 (4.64), 332 (3.49), 345 (3.63), 358 (3.06), 550 (sh), 573 (2.62), 613 (2.57), 675 nm (sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (t; 6H, CH_3), 3.80 (d, $J = 24$ Hz; 2H, CH_2P), 4.00 (m; 4H, OCH_2), 7.00–7.80 (m; 5H, Azulen-H), 7.95 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.40 (d, $J = 10$ Hz; 1H, 8-H). — MS (70 eV, 0°C): $m/z = 278$ (53%, M^+), 250 (10), 168 (44), 142 (100), 115 (19).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (278.3) Ber. C 64.67 H 6.83 Gef. C 64.20 H 7.01

2. Fraktion ($t_{\text{R}} = 32$ min); 0.45 g (14%) **7** als blauer Feststoff mit Schmp. $58-60^{\circ}\text{C}$. Für die Elementaranalyse wurde ein Teil bei $100-120^{\circ}\text{C}/3 \cdot 10^{-5}$ Torr destilliert. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 237 (4.22), 280 (4.79), 286 (4.79), 325 (3.49), 332 (3.60), 339 (3.58), 347 (3.74), 550 (sh), 574 (2.56), 618 (2.49), 680 nm (2.10). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t; 6H, CH_3), 3.30 (d, $J = 23$ Hz; 2H, CH_2P), 4.05 (m; 4H, OCH_2), 7.20 (dd, $J = 10.5$ und 3 Hz; 2H, 5,7-H), 7.40 (d, $J = 4$ Hz; 2H, 1,3-H), 7.90 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.30 (d, $J = 10.5$ Hz; 2H, 4,8-H). — MS (70 eV, 50°C): $m/z = 278$ (100%, M^+), 250 (21), 222 (20), 204 (36), 141 (72), 115 (42).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$ (278.3) Ber. C 64.67 H 6.83 Gef. C 64.55 H 6.93

(a) 4- und 6-Azulenylmethylphosphonsäure-dimethylester (**4**) und (**6**): Ansatz: 496 mg (4.00 mmol) Methylphosphonsäure-dimethylester⁴¹⁾ in 4 ml wasserfreiem THF, 2 ml 2 *m* nBuLi in *n*-Hexan, 256 mg (2.00 mmol) Azulen (**1**) in 2 ml THF, 737 mg (3.00 mmol) Chloranil. Durchführung und Aufarbeitung wie voranstehend. 250 mg Gemisch von **4** und **6** werden mit MPLC (B-Säule, Eluens: Ethylacetat/Aceton 4:1, $F = 30$ ml/min, Dosierung: 20 mg) getrennt.

1. Fraktion ($t_{\text{R}} = 15$ min): 170 mg (34%) **4** als blaues Öl (ein Teil wurde für die Elementaranalyse bei $100-120^{\circ}\text{C}/3 \cdot 10^{-5}$ Torr destilliert). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 243 (4.39), 280 (4.61), 286 (4.60), 312 (sh), 328 (3.48), 343 (3.60), 355 (3.06), 540 (sh), 572 (2.58), 612 (2.52), 675 nm (sh). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.60$ (d, $J = 11$ Hz; 6H, CH_3), 3.80 (d, $J = 23$ Hz; 2H, CH_2P), 6.95–7.70 (m; 5H, Azulen-H), 7.92 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.38 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, 8-H). — MS (70 eV, 50°C): $m/z = 250$ (100%, M^+), 235 (7), 154 (97), 141 (73), 129 (13), 115 (60).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$ (250.2) Ber. C 62.40 H 6.04 Gef. C 62.44 H 6.02

2. Fraktion ($t_{\text{R}} = 16.5$ min): 35 mg (7%) **6** als blaues Öl, das bei $100-120^{\circ}\text{C}/3 \cdot 10^{-5}$ Torr destilliert wird. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 234 (4.20), 278 (4.75), 284 (4.75), 325 (sh), 333 (3.56), 340 (3.52), 347 (3.69), 535 (sh), 550 (sh), 575 (2.44), 590 (sh), 621 (2.38), 685 nm (1.93). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.30$ (d, $J = 23$ Hz; 2H, CH_2P), 3.60 (d, $J = 11$ Hz; 6H, CH_3), 7.10 (dd, $J = 10.5$ und 3 Hz; 2H, 5,7-H), 7.30 (d, $J = 4$ Hz; 2H, 1,3-H), 7.80 (t, $J = 4$ Hz; 1H,

2-H), 8.20 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 4,8-H). — MS (70 eV, 10°C): $m/z = 252$ (9%, $M^+ + 2$), 250 (6, M^+), 142 (100), 129 (36), 115 (20).

$C_{13}H_{15}O_3P$ (250.2) Ber. C 62.40 H 6.04 Gef. C 62.81 H 6.82

(b) *4,6-Dimethyl-8-[(methylthio)methyl]azulen (10)*: Zu einer Lösung von 1.7 g (10.0 mmol) **8** in 50 ml wasserfreiem Diethylether tropft man unter Rühren und Stickstoff bei -78°C 18 ml (11.0 mmol) einer 0.6 M etherischen Natrium-*N*-methylanilid-Lösung. Man rührt 0.5 h nach, entfernt das Kältebad und läßt auf Raumtemp. erwärmen, wobei **9** als ockerfarbenes Salz ausfällt. Dieses wird unter Stickstoff abfiltriert und in eine Lösung aus 0.94 g (10.0 mmol) frisch destilliertem Dimethyldisulfid in 50 ml wasserfreiem Diethylether portionsweise bei Raumtemp. eingetragen. Man rührt 1 h nach, saugt das ausgefallene Natrium-methanthiolat unter Feuchtigkeitsausschluß ab, versetzt das Filtrat mit 200 ml *n*-Hexan und extrahiert das *N*-Methylanilin mit 2 N HCl. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingengt. Der dunkelblaue zähflüssige Rückstand wird an Al_2O_3 B II – III mit *n*-Hexan chromatographiert, wobei sich drei blaue Zonen eluieren lassen:

Zone 1: 255 mg (15%) **8**.

Zone 2: Dunkelblaues Öl, das nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 1.6 g (74%) **10** als blaue schuppenförmige Blättchen mit Schmp. $34-35^\circ\text{C}$ liefert. — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 245 (4.42), 290 (4.65), 332 sh (3.48), 337 (3.54), 349 sh (3.61), 352 (3.64), 363 sh (3.02), 550 (2.69), 563 (2.69), 587 (2.66), 610 sh (2.51), 640 nm sh (2.28). — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.04$ (s; 3H, SCH_3), 2.62 (s; 3H, 6- CH_3), 2.85 (s; 3H, 4- CH_3), 4.19 (s; 2H, CH_2S), 7.00, 7.16 (br. s; 2H, 7,5-H), 7.38, 7.43 (dd, $J_{1/3,2} = 4.0$, $J_{1,3} = 1.4$ Hz; 2H, 3,1-H), 7.68 (t, $J_{2,1/3} = 4.0$ Hz; 1H, 2-H). — MS (70 eV): $m/z = 216$ (89%, M^+), 201 (22, $M - \text{CH}_3$), 170 (100, $M - \text{SCH}_2$).

$C_{14}H_{16}\text{S}$ (216.3) Ber. C 77.73 H 7.45 Gef. C 77.84 H 7.65

Zone 3: Dunkelblaues Öl, das nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 265 mg (10%) **11** als dunkelblaue Spieße mit Schmp. $80-81^\circ\text{C}$ liefert. — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 244 (4.41), 289 (4.64), 325 sh (3.50), 335 sh (3.51), 340 (3.56), 351 sh (3.60), 354 (3.63), 366 sh (2.96), 555 (2.76), 567 sh (2.76), 590 (2.72), 645 nm sh (2.33). — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (s; 6H, SCH_3), 2.66 (s; 3H, 6- CH_3), 2.86 (s; 3H, 8- CH_3), 5.72 (s; 1H, $\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$), 7.09 (br. s; 1H, 7-H), 7.41, 7.46 (dd, $J_{1/3,2} = 4.0$, $J_{1,3} = 1.4$ Hz; 2H, 1,3-H), 7.56 (br. s; 1H, 5-H), 7.68 (t, $J_{2,1/3} = 4.0$ Hz; 1H, 2-H). — MS (70 eV): $m/z = 262$ (100%, M^+), 248 (50, $M - \text{CH}_3$), 215 (100, $M - \text{SCH}_3$).

$C_{15}H_{18}\text{S}_2$ (262.4) Ber. C 68.65 H 6.91 Gef. C 68.55 H 6.70

(b) *6,8-Dimethyl-4-azulencarbaldehyd-dimethyldithioacetal (11)*: Zu einer Lösung von 2.16 g (10.0 mmol) **10** in 50 ml wasserfreiem Diethylether werden bei -20°C unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 18 ml (11.0 mmol) einer 0.6 M etherischen Natrium-*N*-methylanilid-Lösung gegeben. Dabei färbt sich die zunächst dunkelblaue Reaktionsmischung braun. Nach 0.5 h tropft man zur Suspension 0.94 g (10.0 mmol) Dimethyldisulfid in 10 ml wasserfreiem Diethylether, rührt 1 h nach und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Nach 2 h wird das ausgefallene Natrium-methanthiolat unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, das Filtrat mit 300 ml *n*-Hexan versetzt, das *N*-Methylanilin mit 2 N HCl extrahiert, die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den dunkelblauen öligen Rückstand an Al_2O_3 B II – III mit *n*-Hexan. Eine vorlaufende blaue Zone liefert 120 mg (6%) **10**. Aus der nachlaufenden tintenblauen Zone werden 2.1 g (80%) **11** als dunkelblaue Spieße mit Schmp. $80-81^\circ\text{C}$ (aus *n*-Hexan) erhalten.

(a) 4-[(Methylthio)methyl]azulen (**14**): Zu einer LDA-Lösung [aus 404 mg (4.00 mmol) Diisopropylamin in 10 ml wasserfreiem THF und 1.70 ml einer 1.48 M *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan] werden bei -70°C 280 mg (2.00 mmol) 4-Methylazulen (**12**) getropft. Nach Zusatz von 188 mg (2.00 mmol) Dimethyldisulfid hydrolysiert man nach 1 h die sich rasch blau färbende Lösung mit 10 ml Wasser, verdünnt mit 20 ml Ether und wäscht je zweimal mit 10 ml 2 N HCl und 10 ml Wasser. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen mit MgSO_4 wird das isolierte blaue Öl an 20 g Al_2O_3 B III mit Petrolether/Ether (9:1) vorgereinigt und mit MPLC (C-Säule, Eluens: Petrolether/Ether 19:1, $F = 25$ ml/min, Dosierung: 10 mg) getrennt:

1. Fraktion ($t_R = 6$ min): 15 mg (5%) **12** als blaues Öl (DC).

2. Fraktion ($t_R = 11$ min): 233 mg (62%) **14** als schwerflüchtiges, blaues Öl. — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.27), 280 (4.57), 320 (sh), 330 (3.54), 343 (3.60), 356 (3.15), 545 (sh), 568 (2.60), 587 (2.60), 615 (2.57), 635 (sh), 675 nm (2.17). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s; 3H, CH_3), 4.20 (s; 2H, CH_2S), 7.00–7.55 (m; 5H, Azulen-H), 7.80 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.30 (d, $J = 10$ Hz; 1H, 8-H). — MS (70 eV): $m/z = 188$ (56%, M^+), 173 (15, $\text{M} - \text{CH}_3$), 142 (100, $\text{M} - \text{SCH}_3$), 141 (70), 115 (52).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}$ (188.3) Ber. C 76.55 H 6.42 Gef. C 76.70 H 6.93

3. Fraktion ($t_R = 12$ min): 39 mg (8%) **15** als blaues Öl (verunreinigt). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.15$ (s; 6H, CH_3), 5.75 (s; 1H, $\text{CH}(\text{SCH}_3)_2$), 7.10–7.70 (m; 5H, Azulen-H), 7.85 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.40 (d, $J = 10$ Hz; 1H, 8-H).

(a) 2-(4-Azulenyl)- (**15a**) und 2-(6-Azulenyl)-1,3-dithian (**25a**): 360 mg (3.00 mmol) 1,3-Dithian in 6 ml wasserfreiem THF werden bei -78°C mit 2.0 ml einer 1.5 M Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan versetzt. Nach 1 h bei -30°C wird die Lösung bei 0°C innerhalb von 5 min zu 256 mg (2.00 mmol) **1** in 4 ml THF getropft. Zur nun orangefarbenen Lösung gibt man 1 ml Ethanol und nach 10 min 520 mg (3.00 mmol) Chloranil und läßt 20 h bei Raumtemp. rühren. Man verdünnt mit 100 ml Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$), schüttelt mehrfach mit 2 N NaOH, dann mit Wasser aus. Die mit MgSO_4 getrocknete organische Phase hinterläßt nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein blaues Öl, das an 50 g Al_2O_3 B III mit Petrolether/Ether (19:1) vorgereinigt wird. Anschließend MPLC (C-Säule, Eluens: Petrolether/Ether 19:1, $F = 30$ ml/min, Dosierung: 40–50 mg) liefert:

1. Fraktion ($t_R = 13$ min): 265 mg (54%) **15a**, blaue Nadeln mit Schmp. $127-128^{\circ}\text{C}$ (*n*-Hexan). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (4.44), 281 (4.60), 332 (3.47), 345 (3.57), 360 (3.06), 542 (sh), 563 (2.62), 584 (2.70), 605 (2.67), 635 (2.67), 660 (2.39), 700 nm (2.29). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.10-2.30$ (m; 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 2.90–3.30 (m; 4H, SCH_2), 6.15 (s; 1H, SCHS), 7.00–7.70 (m; 5H, Azulen-H), 7.90 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.40 (d, $J = 10$ Hz; 1H, 8-H). — MS (70 eV, 80°C): $m/z = 246$ (72%, M^+), 185 (24), 171 (100), 139 (17), 127 (16).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (246.4) Ber. C 68.24 H 5.72 Gef. C 68.15 H 5.71

2. Fraktion ($t_R = 15.5$ min): 128 mg (26%) **25a** als blaue Nadeln vom Schmp. $182-183^{\circ}\text{C}$ (*n*-Hexan). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (4.15), 279 (4.91), 330 (3.63), 338 (3.59), 345 (3.76), 543 (sh), 564 (2.42), 586 (2.50), 609 (2.45), 640 (2.46), 670 (2.15), 709 nm (2.10). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.10-2.20$ (m; 2H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 3.00 (mc; 4H, SCH_2), 5.25 (s; 1H, SCHS), 7.25–7.45 (m; 4H, 1,3,5,7-H), 7.90 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.35 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 4,8-H). — MS (70 eV, 90°C): $m/z = 247$ (93%, M^+), 173 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (246.4) Ber. C 68.24 H 5.72 Gef. C 67.95 H 5.78

(a, b) 4- und 6-Azulen-carbaldehyd-diethylthioacetal (**15b** und **25b**): Zu 3.96 g (27.0 mmol) Formaldehyd-diethylthioacetal in 35 ml wasserfreiem THF gibt man 30 mmol *n*BuLi in

n-Hexan bei -20°C . Die Lösung des entstandenen **24b** tropft man bei Raumtemp. zu 3.20 g (25.0 mmol) **1** in 10 ml Ether. Nach 1 h wird das grünbräunliche Gemisch mit 10 ml Wasser versetzt. Die abgetrennte organische Phase wird auf 5–10 ml eingengt und mit 15 ml Benzol und 6.15 g (25.0 mmol) Chloranil 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von 100 ml Ether wird die dunkle Lösung mehrfach mit 2 N NaOH ausgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 und Entfernen des Solvens i. Vak. wird das zurückbleibende blaue Öl (97%) über eine kurze Säule mit Al_2O_3 B III mit Petrolether/Ether (19:1) vorgereinigt. Anschließende MPLC (B-Säule, Eluens: Petrolether/Ether 19:1, $F = 34$ ml/min, Dosierung: 200 mg) liefert:

1. Fraktion ($t_R = 25$ min): 3.93 g (60%) **15b** als blaue Nadeln mit Schmp. $35-36^{\circ}\text{C}$ (*n*-Hexan). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (4.39), 281 (4.61), 284 (4.62), 295 (4.18), 321 (3.56), 329 (3.59), 333 (3.61), 344 (3.62), 348 (3.66), 361 (3.24), 556 (2.64), 574 (2.76), 592 (2.70), 622 (2.68), 642 (2.52), 682 nm (2.29). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, CH_3), 2.57 (q, $J = 7$ Hz; 4H, SCH_2), 5.90 (s; 1H, $\text{CH}(\text{SEt})_2$), 6.95 (mc; 1H, Azulen-H), 7.62 (mc; 5H, Azulen-H), 8.29 (d, $J = 9.5$ Hz; 1H, 8-H). — MS (70 eV): $m/z = 262$ (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (262.4) Ber. C 68.65 H 6.91 Gef. C 68.63 H 6.90

2. Fraktion ($t_R = 29$ min): 1.89 g (30%) **25b** als blaue Nadeln mit Schmp. 52°C (*n*-Hexan). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 237 (4.11), 277 (4.76), 280 (4.79), 285 (4.79), 299 (4.19), 324 (3.68), 333 (3.70), 341 (3.63), 349 (3.80), 364 (3.16), 509 (2.08), 527 (2.23), 547 (2.35), 564 (2.42), 586 (2.51), 610 (2.45), 641 (2.46), 668 (2.15), 708 nm (2.10). — 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.25$ (t, $J = 7.5$ Hz; 6H, CH_3), 2.52 (q, $J = 7.5$ Hz; 4H, SCH_2), 4.50 (s; 1H, $\text{CH}(\text{SEt})_2$), 7.23 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 5,7-H), 7.24 (d, $J = 3.5$ Hz; 2H, 1,3-H), 7.77 (t, $J = 3.5$ Hz; 1H, 2-H), 8.19 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 4,8-H). — MS (70 eV): $m/z = 262$ (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (262.4) Ber. C 68.65 H 6.91 Gef. C 68.85 H 7.01

(a, b) *Hydrolyse des Dithioacetals 15b mit Chloramin T*: Zu 2.62 g (10.0 mmol) **15b** in 250 ml gereinigtem Dioxan und 20 ml Wasser tropft man 9.31 g (33.0 mmol) Chloramin T, gelöst in 70 ml Dioxan/Wasser (4:1). Nach 1stdg. Rühren wird die blaugrüne Mischung mit 300 ml 10proz. NaCl-Lösung versetzt, auf pH 12 gebracht und mit 300 ml Ether extrahiert. Nach Einengen (i. Vak.) der mit MgSO_4 getrockneten Lösung wird der dunkle Rückstand an 50 g Kieselgel (60–200 nm) in Petrolether/Ethylacetat (9:1) vorgereinigt. Es fallen 1.15 g eines Feststoffes an, der mittels MPLC (C-Säule, Eluens: Petrolether/Ethylacetat 9:1, $F = 25$ ml/min, Dosierung: 50 mg) getrennt wird.

1. Fraktion ($t_R = 7$ min): 0.25 g (13%) *1-Chlor-4-azulencarbaldehyd* (**26**) als bräunliche Nadeln vom Schmp. 123°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): 1686 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30-7.75$ (m; 4H, 3,5,6,7-H), 7.90 (d, $J = 4.3$ Hz; 1H, 2-H), 8.35 (d, $J = 9.3$ Hz; 1H, 8-H), 10.62 (s; 1H, CHO). — MS (70 eV, 35°C): $m/z = 192$ (22%, $\text{M} + 2$), 190 (70, M^+), 162 (61, $\text{M} - \text{CHO}$), 155 (54, $\text{M} - \text{Cl}$), 127 (100, $\text{M} - \text{CHO}, \text{Cl}$), 168 (68).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClO}$ (190.6) Ber. C 69.25 H 3.67 Gef. C 69.14 H 3.67

2. Fraktion ($t_R = 8.5$ min): 0.82 g (53%) **23** als grüne Nadeln mit Schmp. 46°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (4.29), 244 (4.34), 260 (4.16), 266 (4.18), 288 (4.41), 295 (4.45), 317 (3.91), 343 (3.18), 354 (3.29), 370 (3.29), 390 (2.85), 592 (2.42), 616 (2.49), 642 (2.55), 667 (2.52), 703 (2.51), 738 (2.35), 787 (2.14), 844 nm (1.70). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.09-7.71$ (m; 4H, Azulen-H), 7.96–8.38 (m; 3H, Azulen-H), 10.78 (s, 1H, CHO). — MS (70 eV): $m/z = 156$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ (156.2) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.47 H 5.01

(a, b) *Hydrolyse des Dithioacetals 25b mit Chloramin-T*: Arbeitsweise wie bei **15b**, jedoch mit 3.0 Moläquivv. Chloramin-T. Umsetzung von 2.62 g (10.0 mmol) **25b** mit 8.46 g (30.0 mmol) Chloramin-T ergibt nach Vorreinigung und MPLC-Trennung (wie voranstehend, aber $F = 35$ ml/min):

1. Fraktion ($t_R = 5$ min): 0.44 g (23%) *1-Chlor-6-azulencarbaldehyd (28)* als grüne Blättchen vom Schmp. $79-80^\circ\text{C}$ (*n*-Hexan). — IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 294 (4.76), 341 (3.56), 357 (3.67), 371 (2.91), 630 (sh), 682 (2.54), 720 (2.47), 760 (2.47), 805 (sh), 862 nm (2.09). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.45$ (d, $J = 4.2$ Hz; 1H, 3-H), 7.73 (m; 2H, 5,7-H), 7.97 (d, $J = 4.2$ Hz; 1H, 2-H), 8.45 und 8.58 (d, $J = 10.5$ Hz; 2H, 4,8-H), 10.15 (s; 1H, CHO). — MS (70 eV, 35°C): $m/z = 192$ (34%, $M + 2$), 190 (100, M^+), 162 (38, $M - \text{CHO}$), 126 (63, $M - \text{CHO}$, Cl).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClO}$ (190.6) Ber. C 69.25 H 3.67 Gef. C 69.43 H 3.75

2. Fraktion ($t_R = 6$ min): 0.87 g (56%) **27** als grüne Nadeln mit Schmp. 59°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O). — UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 218 (3.98), 248 (4.07), 286 (4.84), 324 (3.25), 328 (3.31), 336 (3.55), 342 (3.49), 351 (3.76), 356 (3.49), 365 (3.71), 380 (1.96), 393 (1.32), 402 (1.15), 414 (0.78), 581 (2.30), 604 (2.41), 627 (2.47), 651 (2.56), 678 (2.50), 719 (2.53), 756 (2.23), 810 (2.19), 867 nm (1.04). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.42$ (d, $J = 4$ Hz; 2H, 1,3-H), 7.62 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 5,7-H), 8.03 (t, $J = 4$ Hz; 1H, 2-H), 8.43 (d, $J = 10$ Hz; 2H, 4,8-H), 9.95 (s; 1H, CHO). — MS (70 eV): $m/z = 156$ (M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ (156.2) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.25 H 5.07

(a) *6-Azulencarbaldehyd-diphenyldithioacetal (25c)*: Zu 350 mg (1.50 mmol) Formaldehyd-diphenyldithioacetal⁴²⁾ in 5 ml wasserfreiem THF wird bei -25°C 1 ml einer 1.5 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan gegeben. Zur gelben Lösung werden innerhalb von 15 min 140 mg (1.10 mmol) **1** in 2 ml THF getropft. Nach 10 min wird die farblose Lösung mit 0.5 ml Methanol, nach weiteren 10 min mit 370 mg (1.5 mmol) Chloranil versetzt und 50 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird von festen Bestandteilen abfiltriert, das blaue Filtrat eingengt und über eine Säule (40 \times 3 cm, Kieselgel 60–200 μm , Petrolether/Ethylacetat 9:1) chromatographiert. Man eluiert die breite, blaue Zone und isoliert daraus ein Öl, das neben einem Azulenderivat noch aus mehreren farblosen Komponenten besteht. Durch sorgfältige Blitzzhromatographie (Eluens: Petrolether/Ethylacetat 30:1, $F = 10$ ml/min) gelingt es, die blaue Verbindung weitgehend abzutrennen. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus *n*-Hexan erhält man 59 mg (11%) **25c** in winzigen, blauen Nadeln mit Schmp. $129-131^\circ\text{C}$. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 286 (4.76), 334 (3.75), 350 (3.78), 364 (3.34), 550 (sh), 585 (2.49), 631 (2.41), 696 nm (1.99). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.40$ (s; 1H, $\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$), 7.10–7.40 (m; 14H, Phenyl-H, Azulen-H), 7.80 (t, $J = 3.6$ Hz; 1H, 2-H), 8.20 (d, $J = 10.8$ Hz; 2H, 4,8-H). — MS (70 eV, 120°C): $m/z = 358$ (9%, M^+), 249 (100, $M - \text{SC}_6\text{H}_5$), 215 (27, $M - 2\text{C}_6\text{H}_5$), 171 (21, $M - \text{SC}_6\text{H}_5$, C_6H_5), 141 (15, $M - 2\text{SC}_6\text{H}_5$), 129 (41).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{S}_2$ (358.4) Ber. C 77.09 H 5.03 Gef. C 77.11 H 5.07

Zur NMR-Untersuchung des Dihydroazulen-Rohgemisches wird eine entsprechend bereitete Lösung statt der Behandlung mit Chloranil mit 20 ml Ether verdünnt und je zweimal mit konz. NH_4Cl -Lösung und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der zähe, ölige Rückstand bei 10^{-2} Torr 2 h von Lösungsmittelresten befreit. Es liegt ein Gemisch von Dihydro-**15c** und Dihydro-**25c** vor. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.27$ (dtt, $J = 7.0, 5.5$ und 1.2 Hz; 1H, 6-H von Dihydro-**15c**), 2.59 und 2.89 (AB-System d, $J = 24$ Hz; 2H, 1,1'(3,3')-H von Dihydro-**25c**), 3.18 und 3.22 (AB-System, $J = 24$ Hz; 2H, 1,1'-H von Dihydro-**15c**), 3.64

(dd, $J = 11$ und 7.9 Hz; 1H, 4-H von Dihydro-**25c**), 4.13 (d, $J = 11$ Hz; 1H, 11-H von Dihydro-**25c**), 4.64 (d, $J = 7.3$ Hz; 1H, 11-H von Dihydro-**15c**), 5.43 (dd, $J = 9.6$ und 5.8 Hz; 1H, 5(7)-H von Dihydro-**15c**), 5.55 (dd, $J = 9.6$ und 5.8 Hz; 1H, 7(5)-H von Dihydro-**15c**), 6.32 (dt, $J = 5.3$ und 1.5 Hz; 1H, 2-H von Dihydro-**15c**), 6.51 (d, $J = 9.4$ Hz; 1H, 4(8)-H von Dihydro-**15c**), 6.52 (d, $J = 9.4$ Hz; 1H, 8(4)-H von Dihydro-**15c**), 6.57 (dt, $J = 5.4$ und 1.5 Hz; 1H, 3-H von Dihydro-**15c**), zwischen 6.8 und 7.5 weitere Signale. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 42.85$ (t; C-1(C-3) von Dihydro-**25c**), 43.84 (t; C-1 von Dihydro-**15c**), 44.45 (d; C-6 von Dihydro-**15c**), 45.74 (d; C-4 von Dihydro-**25c**), 58.83 (d; C-11 von Dihydro-**25c**), 62.14 (d; C-11 von Dihydro-**15c**), weitere Signale zwischen $\delta = 119$ und 143 .

(a) *Reaktion von Azulen (1) mit α -Lithio(diethylamino)acetonitril (29), Hydrolyse und Umsetzung mit Chloranil*: Zu 2.35 g (25.0 mmol) Diisopropylamin in 60 ml wasserfreiem THF werden bei -78°C 12 ml einer 2 M Lösung von $n\text{BuLi}$ in n -Hexan getropft. Nach 15 min setzt man 4.50 g (25.0 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), anschließend 2.80 g (25.0 mmol) (Diethylamino)acetonitril²⁶⁾ in 10 ml THF zu. Nach 20 min erwärmt man auf -20°C und tropft 2.31 g (18.0 mmol) Azulen (1) in 30 ml THF zu, wobei sich die Lösung nach Rot verfärbt. Nach 10 min hydrolysiert man mit 10 ml Wasser, läßt die nun farblose Lösung auf Raumtemp. erwärmen und verdünnt mit 150 ml Ether. Zur Abtrennung von HMPT wird die Reaktionslösung sechsmal gründlich mit je 100 ml Wasser gewaschen und die organische Phase nach der Abtrennung mit MgSO_4 getrocknet. Man erhält 4.20 g braunes Öl. 500 mg des Öls in 10 ml Benzol werden mit 1.00 g (4.00 mmol) Chloranil versetzt und 60 h bei Raumtemp. gerührt. Die festen Bestandteile werden abfiltriert, das grüne Filtrat wird mit 20 ml Ether verdünnt und je dreimal mit 2 N NaOH und Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase und Trocknen mit MgSO_4 erhält man ein dunkelgrünes Öl, das hauptsächlich aus zwei, nur schlecht getrennten (DC), blauen Komponenten besteht. Bei der Blitzchromatographie (Eluens: Petrolether/Ethylacetat 19:1, $F = 10$ ml/min) lassen sich zwei gut getrennte, blaue Zonen eluieren. Die erste Fraktion liefert 32 mg (13%) Azulen (1) (DC). Aus der zweiten Fraktion werden 56 mg (18%) grüner Feststoff isoliert, der aus einem 1:1-Gemisch der Aldehyde **23** und **27** (^1H -NMR, DC) besteht. Die isolierten Verbindungen sind nicht mit den vor der Chromatographie beobachteten Azulenderivaten identisch (DC).

(a) *4-Azulencarbaldehyd (23) und 6-Azulencarbaldehyd (27)*: Zu 240 mg des im voranstehenden Versuch isolierten braunen Öls in 7 ml THF werden bei Raumtemp. 420 mg (2.50 mmol) AgNO_3 in 0.5 ml Acetonitril getropft, wobei rasch ein dunkler Niederschlag ausfällt. Während sich das Reaktionsgemisch innerhalb weniger min blau färbt, bildet sich allmählich an der Glaswand ein Silberspiegel. Nach 1 h gibt man 0.5 ml Wasser zu, filtriert den Feststoff ab und engt das blaue Filtrat ein. Man nimmt den Rückstand in wenig Dichlormethan auf und chromatographiert an 30 g Kieselgel (35–60 μm). Mit Petrolether wird zunächst eine schwach blaue Zone (DC: Azulen), dann mit Petrolether/Ethylacetat (19:1) die breite, hellblaue Produktzone eluiert. Der daraus isolierte Feststoff besteht aus einem 1:1-Gemisch der Aldehyde **23** und **27** (^1H -NMR). Mit MPLC (C-Säule, Eluens: Petrolether/Ethylacetat 19:1, $F = 40$ ml/min, Dosierung: 20–30 mg) werden die Isomeren getrennt:

1. Fraktion ($t_R = 5.5$ min): 36 mg (23%) **23** als grüne Nadeln vom Schmp. $45-46^\circ\text{C}$.
2. Fraktion ($t_R = 6.5$ min): 41 mg (26%) **27** als grüne Nadeln vom Schmp. $55-57^\circ\text{C}$.

(b) *[(6,8-Dimethyl-4-azulenyl)methyl]dimethylsulfonium-methylsulfat (16)*: 2.16 g (10.0 mmol) **10** werden bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2.52 g (20.0 mmol) frisch destilliertem Dimethylsulfat versetzt. Die anfänglich ölige Mischung wird bis zum Erstarren gerührt (ca. 1 h). Nach 2 h löst man das Reaktionsprodukt in 50 ml Methanol und gießt

die Lösung in 250 ml Diethylether. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, nochmals in 50 ml Methanol gelöst und erneut mit 250 ml Diethylether ausgefällt, abfiltriert und i. Vak. getrocknet. 3.25 g (95%) **16** (Rohprodukt). Umkristallisation einer kleinen Probe aus Methanol liefert **16** als schlecht ausgebildete Kristalle mit Schmp. 143–144°C (Zers.). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 247 (4.36), 290 (4.61), 309 sh (3.93), 342 (3.54), 355 (3.57), 370 sh (3.01), 568 (2.76), 602 sh (2.71), 662 nm sh (2.47). – UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 248 (4.37), 290 (4.62), 309 sh (3.92), 342 (3.56), 356 (3.58), 371 sh (3.00), 570 (2.71), 602 sh (2.66), 666 nm sh (2.18). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.66 (s; 3H, 6-CH₃), 2.89 (s; 3H, 8-CH₃), 3.09 (s; 6H, S(CH₃)₂), 3.80 (s; 3H, CH₃O), 5.37 (s; 2H, CH₂S[⊕]), 7.19 (s; 1H, 5/7-H), 7.37–7.52 (m, 2H, 1/3/5/7-H), 7.56–7.68 (m; 1H, 1/3-H), 7.70–7.83 (m; 1H, 2-H). – MS (FD): m/z = 231 (M⁺, Kation).

C₁₆H₂₂O₄S₂ (342.5) Ber. C 56.11 H 6.48 Gef. C 56.04 H 6.65

(b) [(6,8-Dimethyl-4-azulenyl)methyl]dimethylsulfonium-tetrafluorborat (**16a**): Eine Lösung von 3.42 g (10.0 mmol) **16** in 100 ml Wasser wird bei Raumtemp. mit 1.2 g (11.0 mmol) Natriumtetrafluorborat versetzt. Nach 0.5 h extrahiert man mehrmals mit Dichlormethan, bis die organische Phase farblos bleibt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingeengt. Nach Umkristallisation des festen dunkelblauen Rückstandes aus Ethylacetat erhält man 3.05 g (96%) **16a** als dunkelblaue Blättchen mit Schmp. 145°C (Zers.). – UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 248 (4.39), 289 (4.65), 342 (3.50), 356 (3.54), 370 sh (2.74), 572 (2.69), 597 sh (2.64), 665 nm sh (2.20). – 100-MHz-¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.70 (s; 3H, 6-CH₃), 2.93 (s; 3H, 8-CH₃), 3.16 (s; 6H, S(CH₃)₂), 5.39 (s; 2H, CH₂S[⊕]), 7.38, 7.50 (br. s; 2H, 5,7-H), 7.55 (dd, $J_{1,3,2}$ = 3.8, $J_{1,3}$ = 2.0 Hz; 1H, 1/3-H), 7.71–7.88 (m; 2H, 2-H und 1/3-H). – MS (FD): m/z = 231 (M⁺, Kation).

C₁₅H₁₉BF₄S (318.2) Ber. C 56.62 H 6.02 Gef. C 56.58 H 6.13

(b) [(6,8-Dimethyl-4-azulenyl)methyl]dimethylsulfonium-perchlorat (**16b**): Eine Lösung von 3.42 g (10.0 mmol) **16** in 100 ml Wasser wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 2.44 g (20.0 mmol) Natriumperchlorat in 15 ml Wasser versetzt. Nach 3 h werden die hellblauen Kristalle abgesaugt, mit 500 ml Wasser gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man 3.19 g (93%) **16b** als hellblaue Blättchen mit Schmp. 155°C (Zers.). – UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 248 (4.40), 290 (4.63), 293 (4.62), 309 sh (3.93), 341 (3.51), 355 (3.55), 370 sh (2.79), 568 (2.70), 598 sh (2.65), 661 nm sh (2.21). – 100-MHz-¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.69 (s; 3H, 6-CH₃), 2.92 (s; 3H, 8-CH₃), 3.16 (s; 6H, S(CH₃)₂), 5.36 (s; 2H, CH₂S[⊕]), 7.36 (s; 1H, 5/7-H), 7.40–7.59 (m; 2H, 1/2/3/5/7-H), 7.70–7.85 (m; 2H, 1/2/3-H). – MS (FD): m/z = 231 (M⁺, Kation).

C₁₅H₁₉ClO₄S (331.3) Ber. C 54.53 H 5.78 Gef. C 54.44 H 5.84

(b) [(6,8-Dimethyl-4-azulenyl)methyl]triphenylphosphonium-tetrafluorborat (**17**): In 50 ml absol. Dimethylformamid erhitzt man unter Durchleiten eines getrockneten Stickstoffstroms 3.18 g (10.0 mmol) **16a** und 3.93 g (15.0 mmol) Triphenylphosphan 8 h auf 60°C. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der tiefblaue ölige Rückstand an Al₂O₃ B II–III mit Dichlormethan (3% Methanol-Zusatz) chromatographiert. Dabei lassen sich zwei blaue Zonen eluieren:

Zone 1: 4.61 g (89%) **17** als dunkelblaue Prismen mit Schmp. 219°C (aus Ethylacetat). – UV (CH₃OH): λ_{\max} (lg ϵ) = 227 (4.57), 251 (4.49), 279 sh (4.43), 290 (4.58), 309 sh (4.00), 341 (3.52), 356 (3.58), 566 (2.71), 600 sh (2.65), 657 nm sh (2.23). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (s; 3H, 6-CH₃), 2.80 (s; 3H, 8-CH₃), 5.10 (d, $J_{p,H}$ = 15.0 Hz; 2H, CH₂P[⊕]), 6.60–6.83 (m; 2H), 6.96 (br. s; 1H), 7.13–7.84 (m; 17H). – MS (FD): m/z = 431 (M⁺, Kation).

C₃₁H₂₈BF₄P (518.3) Ber. C 71.83 H 5.46 Gef. C 71.81 H 5.19

Zone 2: 160 mg (5%) **16a**.

(b) *6,8-Dimethyl-4-azulencarbaldehyd-oxim* (**18**): Analog wie bei der Darstellung von **10** werden 0.50 mol **9** bereitet und in 500 ml wasserfreiem Diethylether suspendiert. Dazu gibt man bei -20°C 58.6 g (0.50 mol) Isoamylnitrit. Nach 2 h läßt man die violette Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen, versetzt mit 500 ml Wasser und extrahiert dreimal mit je 200 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man mit Wasser neutral und trocknet mit MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das blauviolette Öl an Al_2O_3 B III mit Diethylether chromatographiert. Neben einer vorlaufenden violetten Zone werden zwei blaue Zonen eluiert:

Zone 1: 45.3 g (53%) **8**.

Zone 2: 2.25 g (3%) **20** als dunkelgrüne Nadeln mit Schmp. 104°C .

Zone 3: 39.8 g (40%) **18** als blaue Nadeln mit Schmp. $149-150^{\circ}\text{C}$ (aus Ethylacetat). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 246 (4.25), 292 (4.60), 339 (3.48), 351 (3.56), 571 (2.66), 592 (2.63), 651 nm (2.29). – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 2.44 (s; 3H, 6- CH_3), 2.66 (s; 3H, 8- CH_3), 7.00 (d, J = 4 Hz; 1H, 3-H), 7.05 (mc; 2H, 5,7-H), 7.16 (d, J = 4 Hz; 1H, 1-H), 7.46 (t, J = 4 Hz; 1H, 2-H), 7.90 (s; 1H, CH=N), 11.08 (s; 1H, OH). – MS (70 eV): m/z = 199 (100%, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ (199.2) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.28 H 6.57 N 6.97

(b) *4-Azulencarbaldehyd-oxim* (**19**): Analog wie bei der Darstellung von **10** werden 50 mmol **13** bereitet und in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Dazu tropft man bei -10°C 5.86 g (50 mmol) Isoamylnitrit in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran, rührt 1 h und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Danach wird mit 2 N H_2SO_4 angesäuert und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser neutral gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Chromatographie des Rückstands an Al_2O_3 B III zunächst mit *n*-Hexan liefert 3.4 g (48%) **12**. Mit Diethylether eluiert man 3.8 g (45%) **19** als dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. $116-117^{\circ}\text{C}$ (aus *n*-Hexan). – UV (Dioxan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 230 (4.15), 283 (4.51), 293 (4.54), 301 (4.48), 354 (3.46), 369 (3.31), 386 (2.75), 586 (2.57), 606 (2.62), 654 (2.55), 722 nm (2.11). – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.05–8.12 (m; 6H, Azulen-H), 8.49 (d, J = 10 Hz; 1H, 8-H), 9.17 (s; 1H, CH=N), 12.13 (s; 1H, OH). – MS (70 eV): m/z = 171 (40%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$ (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.10 H 5.32 N 8.19

(b) *6,8-Dimethyl-4-azulencarbonitril* (**20**)

Methode A: Ein Gemisch aus 500 mg (2.51 mmol) **18**, 2 ml Eisessig und 10 ml Acetanhydrid wird 4 h auf 70°C erwärmt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 20 ml Wasser versetzt, mit 2 N Na_2CO_3 -Lösung neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit MgSO_4 engt man i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Al_2O_3 N III mit Diethylether. Es wird neben einer nachlaufenden blauen Zone (100 mg (20%) **18**) eine blaue Zone eluiert, die 340 mg (75%) **20** als dunkelgrüne Nadeln mit Schmp. $104-105^{\circ}\text{C}$ (aus Pentan) liefert. – IR (KBr): 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 253 (4.36), 258 (4.40), 289 (4.62), 294 (4.66), 304 sh (4.21), 319 (3.93), 351 (4.43), 369 (3.31), 387 (2.71), 504 sh (2.46), 584 sh (2.53), 602 (2.59), 625 (2.53), 659 (2.51), 685 (2.22), 731 nm (2.09). – 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.65 (s; 3H, CH_3), 2.92 (s; 3H, CH_3), 7.24 (s; 2H, 5,7-H), 7.45 (dd, J_1 = 1.5, J_2 = 4 Hz; 1H, 1-H), 7.65 (dd, J_1 = 1.5, J_2 = 4 Hz; 1H, 3-H), 7.89 (t, J = 4 Hz; 1H, 2-H). – MS (70 eV): m/z = 181 (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$ (181.2) Ber. C 86.16 H 6.12 N 7.73 Gef. C 85.77 H 6.17 N 7.55

Methode B: Eine Mischung von 996 mg (5.0 mmol) **18**, 955 mg (5.0 mmol) *p*-Tosylchlorid und 50 ml wasserfreiem Piperidin wird 8 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Piperidins im Hochvak. wird das Rohprodukt aus Diethylether/*n*-Hexan (1:1) umkristallisiert. Es resultieren 700 mg (77%) **20** als dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. 104°C.

(b) **4-Azulencarbonitril (21):** 513 mg (3.0 mmol) **19** werden in einer Mischung aus 2 ml Eisessig und 12 ml Acetanhydrid 3 h auf 80°C erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 20 ml Wasser versetzt, das Reaktionsgemisch mit 2 N Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄, engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ N III mit Pentan/Diethylether (1:1). Eine blaue Zone liefert 380 mg (83%) **21** als blaugüne Kristalle mit Schmp. 56°C (aus *n*-Hexan). – IR (KBr): 2220 cm⁻¹ (C≡N). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 250 (4.36), 254 (4.52), 282 (4.61), 287 (4.62), 298 (4.10), 311 (3.64), 326 (3.10), 335 (2.20), 341 (3.37), 351 (3.27), 358 (3.49), 376 (2.96), 390 sh (1.57), 517 sh (1.93), 534 sh (2.09), 557 sh (2.26), 578 (2.39), 603 (2.46), 628 (2.55), 657 (2.48), 691 (2.53), 727 (2.23), 772 nm (2.23). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.22–7.84 (m; 5H, Azulen-H), 8.12 (t, *J* = 4 Hz; 1H, 2-H), 8.42 (d, *J* = 10 Hz; 1H, 8-H). – MS (70 eV): *m/z* = 153 (M⁺).

C₁₁H₇N (153.2) Ber. C 86.25 H 4.61 N 9.15 Gef. C 86.52 H 4.60 N 9.10

(b) **6,8-Dimethyl-4-azulencarbaldehyd (22)**

Methode A: Zu einer Lösung von 900 mg (4.97 mmol) **20** in 40 ml wasserfreiem Toluol werden unter Stickstoff und Rühren bei –50°C 5 ml (5 mmol) einer 1 M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Nach ca. 30 min bei –50°C wird vorsichtig mit Methanol hydrolysiert und danach mit 20 ml 2 N H₂SO₄ und Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknet man mit MgSO₄, engt i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ B II–III mit *n*-Hexan/Diethylether (10:1). Eine blaue Zone läßt sich eluieren, die 460 mg (51%) **22** als dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. 99–100°C (aus *n*-Hexan) liefert. – IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O). – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ε) = 215 (4.20), 244 sh (4.37), 250 (4.45), 269 (4.20), 295 sh (4.41), 303 (4.51), 326 (4.08), 353 sh (3.32), 363 (3.37), 382 (3.27), 403 (2.79), 599 sh (2.59), 617 (2.64), 637 sh (2.61), 673 (2.56), 702 (2.35), 748 (2.14), 795 nm sh (1.40). – 100-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.62 (s; 3H, 6-CH₃), 2.93 (s; 3H, 8-CH₃), 7.29 br. s; 1H, 7-H), 7.51 (br. d; 1H, 1-H), 7.63 (br. s; 1H, 5-H), 7.98 (t; 1H, 2-H), 8.04–8.16 (m; 1H, 3-H), 10.97 (s; 1H, CHO). – MS (70 eV): *m/z* = 184 (94%, M⁺), 141 (100, M – COCH₃).

C₁₃H₁₂O (184.2) Ber. C 84.75 H 7.75 Gef. C 84.77 H 6.61

Methode B: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 1.61 g (7.4 mmol) rotem Quecksilberoxid⁴³⁾ und 1.05 g (7.4 mmol) Bortrifluorid-Diethylether in 10 ml 15proz. wäßrigem Tetrahydrofuran tropft man unter Stickstoff bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 970 mg (3.7 mmol) **11** in 10 ml Tetrahydrofuran. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von Rot nach Grün. Nach 30 min wird mit 40 ml Diethylether versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit gesätt. Na₂CO₃- und gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Den Rückstand chromatographiert man an Al₂O₃ B II–III mit *n*-Hexan/Diethylether (10:1) und erhält 200 mg (29%) **22** als dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. 99–100°C (aus *n*-Hexan).

(b) **4-Azulencarbaldehyd (23):** Eine Lösung von 766 mg (5.0 mmol) **21** in 20 ml wasserfreiem Toluol wird unter Stickstoff bei –68°C mit 5 ml (5 mmol) einer 1 M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in *n*-Hexan versetzt und ca. 2 h bei –68°C gerührt. Nach Aufarbeitung analog zu **22** kristallisieren aus Hexan 340 mg (43%) **23** als dunkelgrüne Kristalle mit Schmp. 46°C.

CAS-Registry-Nummern

4: 101166-12-5 / 5: 94053-48-2 / 6: 101166-13-6 / 7: 94053-49-3 / 8: 941-81-1 / 10: 74465-56-8 / 11: 101166-14-7 / 12: 17647-77-7 / 14: 94771-35-4 / 15: 94771-49-0 / 15a: 101166-15-8 / 15b: 1001166-27-2 / 15c (Dihydro-Derivat): 101198-42-9 / 16: 101166-21-6 / 16a: 74465-58-0 / 16b: 101166-22-7 / 17: 74465-65-9 / 18: 101166-23-8 / 19: 94771-47-8 / 20: 101166-24-9 / 21: 101166-25-0 / 22: 101166-26-1 / 23: 94053-43-7 / 25a: 101166-16-9 / 25b: 101166-17-0 / 25c: 101166-20-5 / 26: 101166-18-1 / 27: 94097-96-8 / 28: 101166-19-2 / MeP(O)(OEt)₂: 683-08-9 / MeP(O)(OMe)₂: 756-79-6 / EtSCH₂SEt: 4396-19-4 / PhSCH₂SPh: 3561-67-9 / Et₂NCH₂CN: 3010-02-4 / Azulen: 275-51-4 / 1,3-Dithian: 505-23-7

- ¹⁾ Die vorliegenden Untersuchungen der beiden Arbeitskreise werden gemeinsam veröffentlicht, da sie sich bei verwandter Zielsetzung gegenseitig ergänzen. Im Hinblick auf Korrespondenz sind im experimentellen Teil die Versuche mit (a) (Würzburg) und (b) (Darmstadt) gekennzeichnet.
- ²⁾ XV. Mitteilung der Reihe „Zur Kenntnis der Azulene“; XIV. Mitteilung: K. Hafner und K. D. Asmus, *Liebigs Ann. Chem.* **671**, 31 (1964).
- ³⁾ Aus der Dissertation B. Ort, Univ. Würzburg 1983.
- ⁴⁾ Aus der Diplomarbeit M. Müller, Technische Hochschule Darmstadt 1978, und der Dissertation M. Müller, Technische Hochschule Darmstadt 1982.
- ⁵⁾ S. Hünig und B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1905, 1936.
- ⁶⁾ K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958); V. B. Mochalin, Y. Porschner und N. Porshner, *Uspekhi, Khimii* **46**, 1002 (1977); *Russ. Chem. Rev.* **46**, 530 (1977).
- ⁷⁾ J. O. Curry jr., R. A. LaBar, R. D. Reazeale und A. G. Anderson jr., *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 166.
- ⁸⁾ K. Hafner und C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **625**, 108 (1959); W. Treibs und A. Hiebsch, *Chem. Ber.* **92**, 141 (1959).
- ⁹⁾ ^{9a)} K. Hafner und H. Weldes, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 90 (1957). — ^{9b)} K. Hafner, C. Bernhard und R. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 35 (1961). — ^{9c)} K. Hafner, H. Pelster und H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 80 (1961).
- ¹⁰⁾ D. H. Reid, W. H. Stafford und J. P. Ward, *J. Chem. Soc.* **23**, 1100 (1958); A. G. Anderson jr., D. J. Gale, R. N. McDonald, R. G. Anderson und R. C. Rhodes, *J. Org. Chem.* **29**, 1373 (1964); vgl. auch Lit.¹⁸⁾; R. Müller, Dissertation, Universität Marburg 1963.
- ¹¹⁾ ^{11a)} L. Horner, W. Klink und H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **96**, 3133 (1963). — ^{11b)} D. B. Denney und M. J. Boskin, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6330 (1959).
- ¹²⁾ E. I. Corey und G. T. Kwiatowski, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5654 (1966).
- ¹³⁾ G. Kosolapoff, *Organophosphorous Compounds*, Wiley, New York 1950.
- ¹⁴⁾ M. Müller, S. Braun und K. Hafner, *Angew. Chem.* **92**, 635 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 621 (1980).
- ¹⁵⁾ R. N. McDonald, H. E. Petty, N. L. Wolfe und J. V. Paukstelis, *J. Org. Chem.* **39**, 1877 (1974).
- ¹⁶⁾ M. Wörner, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1984; K. Hafner und N. Belei, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁷⁾ K. Hafner und K.-P. Meinhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁸⁾ S. F. Martin, *Synthesis* **1979**, 633.
- ¹⁹⁾ B. T. Gröbel und D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 360.
- ²⁰⁾ D. Seebach und E. I. Corey, *J. Org. Chem.* **40**, 321 (1975).
- ²¹⁾ T. Taguchi, M. Nishida, K. Watanabe und T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1973**, 1307.
- ²²⁾ W. H. Baarschers und T. L. Loh, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3483.
- ²³⁾ H. L. Wang-Chang, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1989.
- ²⁴⁾ K. Narasake, T. Sakashita und T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 3724 (1972).
- ²⁵⁾ G. Stork, A. A. Ozori und A. Y. W. Leong, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5175.
- ²⁶⁾ *Org. Synth., Coll. Vol. III*, S. 275, John Wiley and Sons, New York 1955.
- ²⁷⁾ G. Büchi, P. H. Liang und H. Wuest, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2763.
- ²⁸⁾ H. G. Reiber und T. D. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3026 (1940).
- ²⁹⁾ H. Weingarten und J. A. Wager, *J. Org. Chem.* **35**, 1750 (1970); J. M. Fritsch, H. Weingarten und J. D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4038 (1970).
- ³⁰⁾ E. Heilbronner in *Non-Benzenoid Aromatic Compounds (D. Ginsburg)*, S. 193f., Interscience, New York 1959.

- ³¹⁾ G. Klopman in *Chemical Reactivity and Reaction Paths* (G. Klopman), Wiley, New York 1974.
- ³²⁾ Vgl. dazu R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2617 (1981).
- ³³⁾ S. Hünig und B. Ort, *Angew. Chem.* **96**, 231 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 237 (1984).
- ³⁴⁾ D. Meuche, B. B. Molloy, D. H. Reid und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **46**, 278 (1963).
- ³⁵⁾ D. H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart 1975.
- ³⁶⁾ W. Klinner, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1966.
- ³⁷⁾ U. Edlund und B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.
- ³⁸⁾ K. Hafner, G. L. Knaup und K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ³⁹⁾ L. W. Knox, E. Valarde und A. D. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3727 (1965).
- ⁴⁰⁾ F. R. Jensen und L. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 956 (1964).
- ⁴¹⁾ H. Ford-More und J. M. Williams, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1465.
- ⁴²⁾ J. F. Arens und A. Fröhlich, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **78**, 663 (1959); **81**, 1009 (1962).
- ⁴³⁾ E. Vedejs und P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.* **36**, 366 (1971).

[212/85]