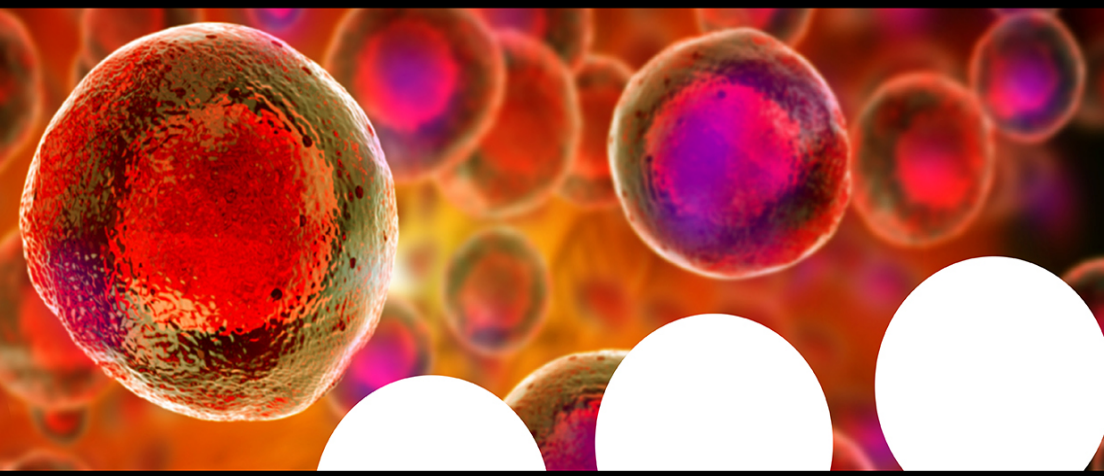
WILEY-VCH

Chemistry Europe
European Chemical Societies Publishing

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



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org

Diazoaceton vom Sdp.$_{17}$ 53–55° erhalten, sodann 5.0 g (50 % d. Th.) *β-Chloräthyl-acetydisulfid* (I) vom Sdp.$_{14}$ 115–116°, Sdp.$_{1}$ 75–76°; n_D^{21} = 1.5508.

$C_4H_7OClS_2$ (170.6) Ber. C 28.13 H 4.14 Cl 20.78 S 37.58
Gef. 28.39 4.23 20.82 37.31

Durch Oxydation mit *konz. Salpetersäure* in vorstehend beschriebener Weise und Neutralisieren mit Ammoniak wurde *β-chloräthansulfonsaures Ammonium* (V) vom Schmp. und Misch-Schmp. 195–196° gewonnen.

$C_2H_8O_3NClS$ (161.6) Ber. C 14.86 H 4.99 N 8.67 Gef. C 15.07 H 5.07 N 8.72

Durch HCl-katalysierte Solvolyse in Äthanol gelang die Überführung in *β-Chloräthyl-hydrogen-disulfid* (II), das mit 2.4-Dinitrophenyl-schwefelchlorid in Chloroform unter Bildung von *β-Chloräthyl-(2.4-dinitrophenyl)-disulfid* (VI) vom Schmp. 84° (aus Äthanol) reagierte; Misch-Schmp. mit authent. Präparat [11]) ohne Depression.

Zur Kenntnis der Azulene I

EINE NEUE AZULEN-SYNTHESE *

von KLAUS HAFNER **

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Eingegangen am 21. Januar 1957

Es wird die Darstellung des Azulens durch Kondensation von Cyclopentadien mit Glutacondialdehyd-Derivaten beschrieben. Die Synthese erfordert keine Dehydrierungsreaktion und verläuft mit einer Azulen-Ausbeute von 65 % der Theorie. Auf dem gleichen Wege können auch substituierte Azulene hergestellt werden.

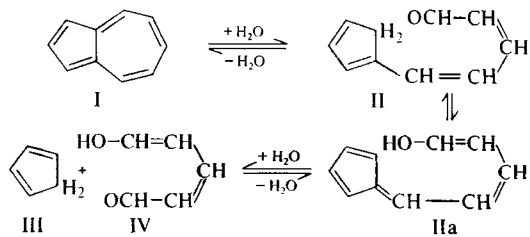
Seit der Konstitutionsaufklärung des Azulensystems durch A. ST. PFAU und PL. A. PLATTNER [1]) wurden zahlreiche Synthesen für das Azulen selbst sowie für seine Homologen beschrieben [2]). Es ist eine gemeinsame Eigentümlichkeit aller dieser Synthesen, daß sie über hydrierte Azulene führen und daß in ihrem Verlauf dehydriert werden muß [3]). Die Dehydrierung der Polyhydroazulene zu den entsprechenden Azu-

*) Teil der Habilitationsschrift, Univ. Marburg 1956.
**) Jetzt: Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn.
1) Helv. chim. Acta **19**, 858 (1936).
2) vgl. M. GORDON, Chem. Reviews **50**, 140 (1952); W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. **3**, 336 (1955).
3) Mit Ausnahme der Bildung von Azulen als Nebenprodukt bei der cyclisierenden Polymerisation von Acetylen: W. REPPE, O. SCHLICHTING und H. MEISTER, Liebigs Ann. Chem. **560**, 93 (1948).

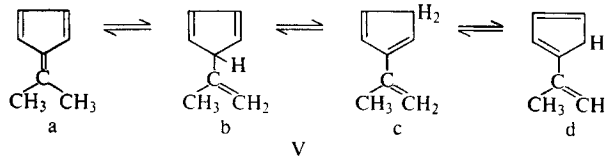
Hafner, Klaus: Zur Kenntnis Der Azulene I. Eine Neue Azulen-Synthese
aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 606, Jahrgang 1957, Nr. 1
Copyright © 1957 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

lenen erfordert jedoch in allen bisher bekannt gewordenen Fällen Reaktionsbedingungen, unter denen die eingesetzten hydrierten Azulenvorstufen sich zum großen Teil in zumeist unübersichtlicher Weise der gewünschten Reaktion entziehen oder aber die gebildeten Azulene zu Naphthalinen isomerisiert werden. Daher sind die Ausbeuten an Azulenen bei diesen Darstellungsverfahren stets gering; es werden meistens nur 5–10 % der Theorie erhalten. In neuerer Zeit gelang es in einzelnen Fällen, die Ausbeuten der Dehydrierungsreaktionen, jedoch nur geringfügig, zu erhöhen [4]). Die Darstellung größerer Mengen von Azulenen durch Dehydrierung von Polyhydroazulenen nach den bisher beschriebenen Synthesen ist daher unrationell und im Hinblick auf die häufig recht schwer zugänglichen Ausgangsprodukte sehr mühsam.

Diese Schwierigkeiten konnten durch einen neuen, überraschend einfachen Syntheseweg, der keine Dehydrierungsreaktion erfordert, überwunden werden [5]). Die Synthese beruht auf der Erkenntnis, daß das Azulen I als *cyclisches Fulven des Cyclopentadiens* aufgefaßt werden kann. Es liegt ihm der bisher noch unbekannte Aldehyd II, das 5-Cyclopentadienyl-pentadien-(2.4)-al-(1), zugrunde.



Bei Beachtung der leichten Verschiebbarkeit von Doppelbindungen und Wasserstoffatomen in derartigen Systemen, wie sie nach K. ZIEGLER und F. CRÖSSMANN [6]) im Dimethylfulven (Va–d) besteht,



kann man sich II in ein weiteres echtes Fulven IIa umgelagert denken, in dem die beiden Grundkomponenten Cyclopentadien III und Glutacondialdehyd IV enthalten sind. Die direkte Darstellung von Azulen durch Kondensation von Cyclopentadien mit Glutacondialdehyd erschien danach aussichtsreich.

---

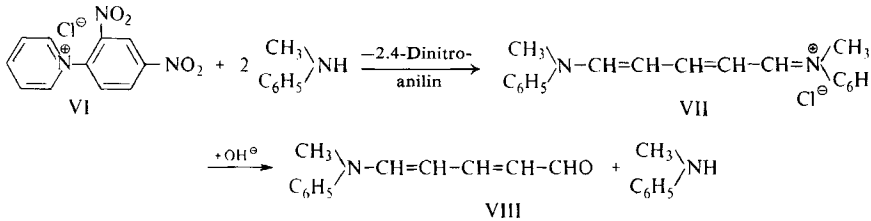
[4]) E. KOVÁTS, PL. A. PLATTNER und H. GÜNTHARD, Helv. chim. Acta **37**, 983 (1954); V. PRELOG und K. SCHENKER, Helv. chim. Acta **36**, 1181 (1953); W. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **576**, 110 (1952); W. TREIBS, R. STEINERT und W. KIRCHHOF, ebenda **581**, 54 (1953).

[5]) K. ZIEGLER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); K. HAFNER, ebenda **67**, 301 (1955).

[6]) Liebigs Ann. Chem. **511**, 89 (1934).

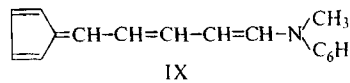
Die einfachste Verwirklichung einer solchen Azulensynthese gelang jedoch noch nicht, denn sowohl der sehr instabile Glutacondialdehyd selbst, als auch sein Natriumsalz oder die Acylderivate seiner Enolform konnten bisher nicht mit Cyclopentadien kondensiert werden. Die Ursache dafür dürfte in der wenig ausgeprägten Carbonylfunktion des Enolat-Anions des Glutacondialdehyds, das als ein Vinyloges des Carboxylat-Ions aufgefaßt werden kann, zu suchen sein.

Man kommt jedoch zu einem Derivat des Fulvens IIa durch *Kondensation des Cyclopentadiens mit dem Glutacondialdehyd-Abkömmling VIII.* Dieser Aldehyd wurde von TH. ZINCKE und W. WÜRKER [7]) durch Aufspaltung von 2.4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (VI) mit *N*-Methylanilin und anschließende Hydrolyse des quartären Salzes der Schiffschen Base VII erstmals dargestellt.



Auch durch Aufspaltung des Pyridins mit Bromcyan nach W. KÖNIG [8]) in Gegenwart von *N*-Methylanilin entsteht die Verbindung VII (als Bromid) in guter Ausbeute. Für die Darstellung größerer Mengen der Schiffschen Base ist diese Methode gegenüber dem erstgenannten Weg von Vorteil, da das Reaktionsprodukt verhältnismäßig leicht rein erhalten werden kann, während im anderen Fall die Abtrennung des 2.4-Dinitroanilins unbequem ist und die Ausbeute an VII vermindert.

Das *1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-al-(5)* (VIII) besitzt im Gegensatz zu dem Natriumsalz des Glutacondialdehyd-enolats eine echte, reaktionsfähige Carbonylgruppe und ist Alkalien gegenüber verhältnismäßig beständig. Mit *Cyclopentadien* läßt sich dieser Aldehyd in Gegenwart von Alkali-alkoholat glatt kondensieren. Es entsteht dabei in nahezu quantitativer Ausbeute das bisher unbekannte Fulven *1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-yliden-(5)-cyclopentadien-(2.4')* (IX) in Form dunkelroter Nadeln.



Wie zu erwarten war, kann das Fulven IX auch durch direkte Kondensation der Schiffschen Base VII mit Cyclopentadien in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln unter Abspaltung von *N*-Methylanilin dargestellt werden. IX besitzt be-

[7]) Liebigs Ann. Chem. **338**, 107, 121 (1905). [8]) J. prakt. Chem. **69**, 105, 134 (1904)

reits den für den Aufbau des Azulensystems notwendigen 2fach ungesättigten 5-Ring und die zur Angliederung des 3fach ungesättigten 7-Rings erforderliche Kohlenstoffkette.

Die Umwandlung des Fulvens IX in Azulen durch *intramolekulare Abspaltung von N-Methylanilin* gelingt in überraschend einfacher Weise. Schon bei Erhitzen von IX auf etwa 150° kann man die Bildung von Azulen, welches sich dabei in kristalliner Form an den kälteren Wandungen des Reaktionsgefäßes abscheidet, beobachten (Reagenzglasversuch). Unterwirft man kleine Mengen (1–2 g) des Fulvens IX der trockenen *Destillation* bei Temperaturen zwischen 200 und 300°, so erhält man Ausbeuten an Azulen bis zu 40 % der Theorie. Eine Steigerung der Ausbeute auf über 60 % ist möglich, wenn das entstehende Azulen schnell aus der heißen Reaktionszone abgeführt wird, was durch Erhitzen des Fulvens im Hochvakuum oder im Wasserdampfstrom erreicht werden kann. Erhitzt man jedoch größere Mengen des Fulvens IX auf etwa 250°, so versagt diese Arbeitsweise. Die Azulen-Ausbeuten gehen erheblich zurück, da sich ein großer Teil des Fulvens der Ringschlußreaktion durch Verharzung entzieht. Zur Vermeidung eines solchen Reaktionsablaufes hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Cyclisierungsreaktion *in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln* durchzuführen. Als solche bewährten sich hierfür aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphthalin, Phenanthren, Anthracen oder Pyren, besonders aber basische Verbindungen wie Benzidin oder 4.4′-Diaminodiphenylmethan. Mit Hilfe einer geeigneten Versuchsanordnung (s. S. 86), bei der das Fulven in auf ca. 300° erhitztes *Benzidin* in kleineren Anteilen eingetragen und das entstehende Azulen mit überhitztem Wasserdampf abgeführt wird, kann Azulen in beliebigen Mengen dargestellt werden. *Die Ausbeuten an reinem kristallisiertem Azulen betragen dabei über 70 % der Theorie.* Ob das Benzidin irgendwie in die Ringschlußreaktion eingreift oder ob es nur die Rolle eines Lösungsmittels spielt, konnte noch nicht geklärt werden.

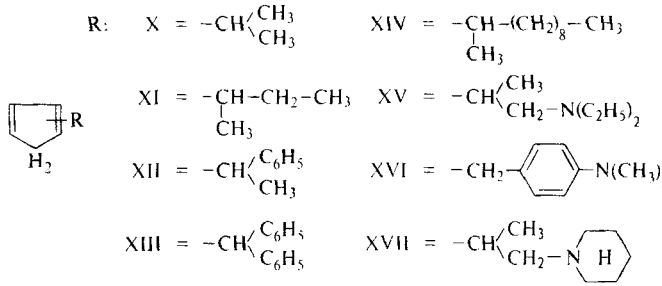
Auch H. RÖSLER und W. KÖNIG [9]) berichteten kürzlich über eine entsprechende Synthese von Azulen durch Kondensation von Cyclopentadien mit dem Aldehyd VIII, ohne jedoch Zwischenprodukte zu beschreiben.

Ebenso wie der Grundkörper der Azulenreihe lassen sich nun auch eine *große Zahl substituierter Azulene* nach dem neuen Syntheseprinzip darstellen. Bei Einsatz substituierter Cyclopentadiene, in denen mindestens zwei benachbarte Kohlenstoffatome unsubstituiert sein müssen, sowie substituierter Glutacondialdehyd-Derivate vom Typ der Verbindung VIII gelangt man zu Azulenen, die im 5-Ring bzw. 7-Ring substituiert sind.

Durch alkalische Kondensation monosubstituierter Cyclopentadiene und auch des Indens mit dem Aldehyd VIII erhält man Fulvene vom Typ der Verbindung IX, die sich in der oben beschriebenen Weise in monosubstituierte Azulene mit *Ausbeuten bis zu 60 % d. Th.* überführen lassen.

[9]) Naturwissenschaften **42**, 211 (1955). Zur Frage der Priorität vgl. Angew. Chem. **67**, 301 (1955).

Monosubstituierte Cyclopentadiene können leicht durch Kondensation des Cyclopentadiens mit Ketonen sowie mit einigen Aldehyden nach J. THIELE [10]) und nachfolgende partielle Hydrierung der Fulven-Doppelbindung mit Lithiumalanat dargestellt werden. Es wurden auf diesem Wege bisher die Cyclopentadiene X–XVII erhalten.



Die *Kondensationsprodukte* dieser monosubstituierten Cyclopentadiene mit dem Aldehyd VIII stellen schwer oder überhaupt nicht kristallisierende dunkelrote Öle dar.

Bei den aus diesen Fulvenen durch intramolekularen Ringschluß unter Abspaltung von *N*-Methylanilin dargestellten monosubstituierten Azulenen war die *Stellung des Substituenten am 5-Ring* nicht vorauszusehen. Die Möglichkeit der substituierten Cyclopentadiene, zwei zur Fulvenkondensation befähigte tautomere Formen A und B

auszubilden, ließ für deren Kondensation mit dem Aldehyd VIII auch zwei stellungsisomere Fulvene erwarten. Die Kondensation konnte sowohl in α- als auch in β-Stellung zu dem, den Substituenten tragenden Kohlenstoffatom stattfinden. Im Falle der Kondensation in α-Stellung mußten zwangsläufig bei der Ringschlußreaktion nur in 1-Stellung substituierte Azulene entstehen, während eine Kondensation in β-Stellung sowohl 1- als auch 2-substituierte Azulene erwarten ließ.

Eine Entscheidung über die Stellung des Substituenten am Azulengerüst in den aus monosubstituierten Cyclopentadienen hergestellten Azulenen konnte bei den bereits bekannten 1-Methyl-azulen und 1-Isopropyl-azulen durch Vergleich ihrer Eigenschaften mit den Literaturangaben [11, 12]) herbeigeführt werden. Es zeigte sich, daß beide in der beschriebenen Weise erhaltenen Azulene *in 1-Stellung substituiert* sind.

[10]) Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 666 (1900).
[11]) PL. A. PLATTNER und J. WYSS, Helv. chim. Acta **24**, 483 (1941).
[12]) H. ARNOLD, Chem. Ber. **80**, 172 (1947).

Auch die nach der neuen Methode hergestellten bisher unbekannten Azulene erwiesen sich auf Grund ihrer Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet als 1-substituierte Azulene. Die Absorptionsmaxima sind in Übereinstimmung mit der PLATTNERschen Regel [13]) gegenüber denen des unsubstituierten Azulens um etwa 36 mμ nach längeren Wellen verschoben.

In der Tabelle 1 sind die auf dem neuen Syntheseweg erhaltenen Azulene zusammengestellt.

Tabelle 1. Synthetisch erhaltene 1-substituierte Azulene

Azulene	Schmp.	Trinitrobenzolat Schmp.	Absorptionsmaxima*) λ [mμ] in n-Hexan
1-Methyl-azulen [11])	–	160°	738f 704m 670f 636m 607f 584s 558s
1-Isopropyl-azulen [12])	–	114–115°	738f 705m 666f 635m 607f 580s 559s
1-sek.-Butyl-azulen	–	102°	737f 698s 666f 610f 575s
1-α-Phenyl-äthyl-azulen	83°	115–116°	735f 665f 606f 580s
1-Benzhydryl-azulen	94–95°	141–142°	731f 669f 610f 572s
1-[1-Methyl-decyl]-azulen	–	73–74°	738f 698s 665f 610f 575f
1-[2-Diäthylamino-isopropyl]-azulen	$Sdp._{0.001}$ 115–120°	114°	738f 697s 666f 606f 578f
1-[*p*-Dimethylamino-benzyl]-azulen	105°	124°	730f 696s 660f 600f 580m
1-[2-Piperidino-isopropyl]-azulen	$Sdp._{0.001}$ 130–135°	116°	737f 696s 665f 605f 582m
1.2-Benzazulen [14])	176°	153°	742f 680f 656s 613f 565f

*) Die Spektren im sichtbaren Gebiet wurden mit dem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer Modell 21 Universal gemessen.

Die ausschließliche Bildung 1-substituierter Azulene bei dieser Synthese erlaubt keine Rückschlüsse auf die Konstitution der zunächst dargestellten, jedoch noch nicht in reiner Form isolierten Fulvene. Untersuchungen zur Tautomerie substituierter Cyclopentadiene, die an anderer Stelle mitgeteilt werden, deuten darauf hin, daß in dem vorliegenden Falle die Kondensation der monosubstituierten Cyclopentadiene mit dem Aldehyd VIII im Sinne der tautomeren Form B verläuft und die intramolekulare Ringschlußreaktion in α-Stellung zum Substituenten stattfindet.

Über Darstellungen substituierter Azulene, die durch die Auffindung einer weiteren einfachen Methode zur Herstellung substituierter Cyclopentadiene und durch Kondensation des Cyclopentadiens mit substituierten Glutacondialdehyd-Derivaten sowie Pyryliumsalzen möglich sind, wird in weiteren Mitteilungen berichtet. Untersuchungen über verschiedene Herstellungsverfahren von Azulenen, die sich aus dem neuen Syntheseprinzip zwangsläufig ergeben, dieses aber in einzelnen Fällen in der Einfachheit ihrer Ausführung übertreffen, sind im Gange.

[13]) PL. A. PLATTNER, Helv. chim. Acta **24**, 283E (1941).

[14]) PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, J. CHOPIN und G. WINTELER, Helv. chim. Acta **31**, 501 (1948).

Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. K. ZIEGLER danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die große Unterstützung, die mir bei ihrer Durchführung zuteil wurde. – Für die Aufnahmen der Spektren danke ich Herrn Dr. E. HOFFMANN freundlichst.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die *Darstellung des Aldehyds VIII*, 1-(*N*-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-al-(5), ist die folgende Abwandlung der Vorschrift von TH. ZINCKE und W. WÜRKER [7]) besonders geeignet: 357 g (1 Mol) 1-(*N*-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-brommethylat (analog VII) werden in 750 ccm Methanol gelöst. Dazu gibt man unter intensivem Rühren eine 20-proz. Lösung von 80 g Natriumhydroxyd in Wasser. Die Reaktionsmischung verfärbt sich dabei von Tiefrot nach Hellbraun. Nach ca. 20 Min. verdünnt man mit 1000 ccm Wasser und neutralisiert mit 2*n* Essigsäure. Dabei scheidet sich VIII ölig ab und wird zusammen mit dem gleichfalls entstandenen *N*-Methylanilin mit Benzol ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen der benzolischen Phase mit Wasser wird das Benzol i. Vak. abgezogen und das *N*-Methylanilin i. Hochvak. abdestilliert. Der zurückbleibende Aldehyd VIII kristallisiert bei Zimmertemperatur braun aus und wird durch Umkristallisieren aus Petroläther in feinen gelben Nadeln erhalten. Schmp. 78° (Lit. [7]): 78–80°). Ausbeute 149 g (80 % d. Th.).

Das für die Darstellung von VIII erforderliche *1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-halogenmethylat* (VII) wird durch Aufspaltung des Pyridinrings in Gegenwart von *N*-Methylanilin nach der Vorschrift von TH. ZINCKE und W. WÜRKER [7]) über das 2.4-Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid (VI), oder nach den Angaben von W. KÖNIG [8]) über das Pyridin-Bromcyan-Addukt dargestellt. Die Ausbeute an VII beträgt bei dem letzteren Verfahren 90–95 % der Theorie.

Darstellung des Fulvens IX

a) *Durch Kondensation von Cyclopentadien mit dem Aldehyd VIII:* 187 g (1 Mol) 1-(*N*-Methylanilino-pentadien-(1.3)-al-(5) (VIII) werden in 400 ccm absol. Äthanol in der Wärme gelöst und zusammen mit 72,6 g (1.1 Mol) frisch dest. Cyclopentadien unter Eiskühlung zu einer Auflösung von 23 g Natrium in 400 ccm absol. Äthanol gegeben. Dabei darf die Temperatur 20° nicht übersteigen. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit stark verd. Essigsäure, anschließend mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen kristallisiert man das Fulven IX aus Petroläther oder Äthanol um und erhält dunkelrote, verzweigte Nadeln vom Schmp. 112–112.5°. Ausbeute 216 g (92 % d. Th.).

$C_{17}H_{17}N$ (235.3) Ber. C 86.76 H 7.28 N 5.95 Gef. C 86.55 H 7.59 N 6.12

In Gegenwart von Mineralsäuren verharzt die Verbindung, besonders bei erhöhter Temperatur. An der Luft zersetzt sie sich erst nach längerer Zeit, schneller bei höheren Temperaturen.

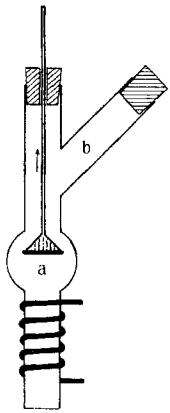
b) *Durch Kondensation von Cyclopentadien mit VII:* Zu einer Lösung von 35.7 g ($^1/_{10}$ Mol) 1-(*N*-Methylanilino)-pentadien-(1.3)-al-(5)-anil-brommethylat (analog VII) in 100 ccm absol. Äthanol gibt man eine Auflösung von 6.9 g Natrium in 120 ccm absol. Äthanol. Diese Mischung wird ca. 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man 7.2 g (0.11 Mol) Cyclopentadien in das Reaktionsgemisch eintropfen. Nach 2–3 Stdn. kristallisiert das Fulven aus. Man saugt den Kristallbrei ab, wäscht ihn zur restlosen Ent-

fernung des *N*-Methyl-anilins mit kalter verd. Salzsäure und danach sofort mit 5-proz. Soda-Lösung. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man IX in dunkelroten, verzweigten Nadeln vom Schmp. 112–112.5°. Ausbeute 17.8 g (76 % d. Th.).

Darstellung von Azulen aus dem Fulven IX

Die Überführung kleiner Mengen von IX in Azulen durch trockene Destillation ist bereits S. 82 ausführlich beschrieben. Für die Darstellung *größerer Mengen* von Azulen hat sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen:

Das Fulven IX wird mit der 10fachen Menge seines Gewichts *reinen Benzidins* (Verunreinigung durch Benzidinhydrochlorid oder dergl. muß auf jeden Fall ausgeschlossen werden) vermischt und zu *Tabletten* (Durchmesser ca. 5 mm, Höhe ca. 10 mm) verpreßt. Diese Mischung kann gut genau dosiert in eine laufende Wasserdampfdestillation eingeschleust werden. Zur Einführung der Tabletten in das Reaktionsgefäß bewährte sich die in der nebenstehenden Abbildung skizzierte *Vorrichtung*, die mit einem Glaskolben oder einem Metallkessel verbunden wird. Durch Heben des Metallkegels *a* wird der obere Teil des Glasrohrs (Durchmesser ca. 50 mm) gegenüber dem Reaktionsgefäß abgeschlossen. Man kann nun durch den seitlichen Stutzen *b* eine gewisse Menge der tablettierten Fulven-Benzidin-Mischung einfüllen, während die Wasserdampfdestillation weiterläuft. Nach Verschließen des Stutzens *b* wird der Kegel *a* wenige cm gesenkt, so daß die Tabletten ungehindert in den Reaktionsraum gelangen können. Der untere Teil der Einfüllvorrichtung wird gekühlt, um aufsteigende Wasserdämpfe zurückzuhalten.



Azulen. 235 g (1 Mol) der Verbindung IX werden mit 2.5 kg Benzidin vermischt und zu Tabletten verpreßt. Das Reaktionsgefäß, ein 4-*l*-Dreihalskolben oder ein entsprechendes Gefäß aus Metall, beschickt man mit 500 g *Benzidin* und heizt auf 250–275° Innentemperatur auf. Dann leitet man auf 250–300° *überhitzten Wasserdampf* durch das geschmolzene Benzidin und gibt nun jeweils etwa 100 g der tablettierten *Fulven-Benzidin-Mischung* in Abständen von 5–10 Min. mit Hilfe der beschriebenen Einfüllvorrichtung in das Reaktionsgefäß. Mit dem Wasserdampf destilliert das entstehende Azulen gemeinsam mit *N*-Methylanilin und einem Teil des Benzidins in die mit Wasser gekühlte Vorlage. Wenn das gesamte Fulven umgesetzt ist, wird das im Reaktionsgefäß zurückgebliebene Benzidin noch vollständig übergetrieben. Das Destillat wird durch Absaugen weitgehend vom Wasser befreit und die tiefblaue Kristallmasse nochmals einer Wasserdampf-Destillation mit Sattdampf unterworfen. Dadurch wird eine weitgehende Trennung des Azulens vom Benzidin erzielt. Das zurückbleibende Benzidin kann nach seiner Reinigung zur weiteren Azulendarstellung verwendet werden.

Das im Destillat enthaltene noch unreine Azulen wird abgesaugt und in Petroläther aufgenommen. Zur Entfernung des *N*-Methylanilins und geringer Mengen Benzidin wird die tiefblau gefärbte Petrolätherphase mehrmals mit verd. Salzsäure und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Azulen-Lösung wird dann über $CaCl_2$ getrocknet und schließlich das Lösungsmittel an einer kleinen Kolonne abdestilliert. Das so erhaltene kristallisierte *Azulen* kann leicht durch *Sublimation* im Wasserstrahlvakuum bei 60–70° vollständig gereinigt werden.

Es fällt dabei in hauchdünnen blauen Blättchen an: Schmp. 99° (Lit.[15]): 98.5–99°); Ausbeute 90.8 g (71 % d. Th.). Absorptionsmaxima (in n-Hexan): 697f 662s 633f 602s 580f 552s 533s (mμ); Lit.-Werte[15]): 697f 662s 633f 603s 579f 554s 533s (mμ).

Trinitrobenzolat. Schmp. 165–166° (Lit.[15]): 166.5–167.5°).

$C_{16}H_{11}N_3O_6$ (341.3) Ber. C 56.30 H 3.25 N 12.31 Gef. C 56.16 H 3.45 N 12.06

Darstellung substituierter Cyclopentadiene

Isopropyl-cyclopentadien (X). 53 g (0.5 Mol) *Dimethylfulven*[10]) in 200 ccm absol. Äther gelöst, werden langsam zu einer Lösung von 18 g *Lithiumalanat* in 200 ccm Äther getropft. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei bis zum Sieden des Äthers, die gelbe Farbe des Fulvens verschwindet und es fällt ein farbloser Niederschlag aus. Nach beendeter Reaktion (ca. 2 Stdn.) zersetzt man die Additionsverbindung unter Eiskühlung mit 100 ccm Methanol und gibt anschließend so viel 2*n* HCl hinzu, bis eine klare Lösung entsteht. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit verd. Soda-Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Dann wird der Äther abgesaugt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Das Isopropyl-cyclopentadien geht als farblose Flüssigkeit über. Sdp.$_{23}$ 32–34°; n_D^{20} = 1.4639. Ausbeute 38.4 g (71 % d. Th.).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.81 H 11.18 Gef. C 88.53 H 11.23

sek.-Butyl-cyclopentadien (XI). Zu einer Lösung von 36 g (0.5 Mol) *Methyl-äthyl-keton* und 36 g (0.55 Mol) frisch dest. *Cyclopentadien* in 100 ccm absol. Äthanol gibt man unter Eiskühlung eine Auflösung von 11.5 g *Natrium* in 115 ccm absol. Äthanol. Die Reaktionslösung färbt sich unter Erwärmung dunkelrot und das entstehende Fulven scheidet sich ölig ab. Nach ca. 5 Stdn. verdünnt man mit 400 ccm Wasser, neutralisiert mit verd. Essigsäure und nimmt das Fulven in Äther auf. Die ätherische Phase wird mit Wasser gut ausgeschüttelt und dann über Na_2SO_4 getrocknet. Man saugt den Äther ab und erhält das *Methyl-äthyl-fulven* durch Destillation i. Vak. als gelbes Öl. Sdp.$_{14}$ 66–68°. Ausbeute 45 g (75 % d. Th.).

Durch Reduktion des Methyl-äthyl-fulvens mit $LiAlH_4$ (analog X, s. o.) gewinnt man *sek.-Butyl-cyclopentadien* als farbloses Öl vom Sdp.$_{14}$ 38–40°. Ausbeute 68 % d. Th.

C_9H_{14} (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.36 H 11.19

α-Phenyläthyl-cyclopentadien (XII). Aus Methyl-phenyl-fulven[10]). Farbloses Öl vom Sdp.$_{14}$ 109–112°. Ausbeute 71 % d. Th.

$C_{13}H_{14}$ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.52 H 8.35

Benzhydryl-cyclopentadien (XIII). Aus Di-phenyl-fulven[10]). Farblose Kristalle vom Schmp. 38–39° (Lit.[16]): 36.5). Ausbeute 66 % d. Th.

$C_{18}H_{16}$ (232.3) Ber. C 93.06 H 6.94 Gef. C 92.89 H 6.76

1-Methyl-decyl-cyclopentadien (XIV). Aus Methyl-nonyl-keton und Cyclopentadien erhält man *Methyl-nonyl-fulven* als gelbes Öl vom Sdp.$_{0.001}$ 95–103° mit 73-proz. Ausbeute; daraus analog X (s. o.) *1-Methyl-decyl-cyclopentadien.* Schwach gelbes Öl vom Sdp.$_{0.001}$ 75°. Ausbeute 63.7 % d. Th.

$C_{16}H_{28}$ (220.4) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 87.11 H 12.81

---

[15]) Pl. A. Plattner und A. St. Pfau, Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937).
[16]) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1 (1928).

2-Diäthylamino-isopropyl-cyclopentadien (XV). Aus Diäthylamino-dimethyl-fulven[17]). Farbloses Öl vom Sdp.$_{1.4}$ 45–48°. Ausbeute 55.2 % d. Th.

$C_{12}H_{21}N$ (179.3) Ber. C 80.38 H 11.81 N 7.81 Gef. C 80.11 H 11.53 N 7.76

p-Dimethylamino-benzyl-cyclopentadien (XVI). Das Ausgangsmaterial, *p-Dimethylamino-phenyl-fulven*, entsteht aus *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Cyclopentadien in einer Ausbeute von 86 % d. Th. Rote Prismen vom Schmp. 106–107° (aus Äthanol). – Daraus wird XVI gewonnen: Schwach gelbes, viskoses Öl vom Sdp.$_{0.1}$ 90–95°. Ausbeute 51 % d. Th.

$C_{14}H_{17}N$ (199.3) Ber. C 84.36 H 8.60 N 7.03 Gef. C 84.12 H 8.31 N 6.84

2-Piperidino-isopropyl-cyclopentadien (XVII). Aus Piperidino-dimethyl-fulven [17]) als gelbliches Öl vom Sdp.$_{1.4}$ 80–82°. Ausbeute 67 % d. Th.

$C_{13}H_{21}N$ (191.3) Ber. C 81.61 H 11.07 N 7.32 Gef. C 81.51 H 10.66 N 7.21

Darstellung von in 1-Stellung substituierten Azulenen

Man verfährt grundsätzlich in der bei der Darstellung des Azulens beschriebenen Weise. An Stelle des Cyclopentadiens werden seine Monosubstitutionsprodukte mit dem Aldehyd VIII alkalisch kondensiert. Die dabei entstehenden *Fulvene* stellen zähe, dunkelrote Öle dar, die aus Äther, Äthanol, Hexan oder Benzol nicht kristallisiert erhalten werden konnten. Beim Versuch, sie i. Hochvak. zu destillieren, zersetzten sie sich bei ca. 200° unter Bildung einer sehr geringen Menge der entsprechenden Azulene.

Die intramolekulare *Abspaltung von N-Methylanilin* durch Erhitzen der Fulvene in Benzidin entspricht in ihrem Verlauf vollständig der Herstellung des Azulens. Die Abtrennung der im folgenden beschriebenen Azulene vom Benzidin durch einfache Wasserdampfdestillation bereitet Schwierigkeiten, da die substituierten Azulene mit Wasserdampf schwerer flüchtig sind als der Grundkörper. Zu ihrer *Reinigung* löst man daher die bei der Destillation mit überhitztem Wasserdampf erhaltenen *festen Anteile* in Aceton und versetzt diese Lösung zunächst mit Petroläther, dann mit Wasser. Das dabei in feinkristalliner Form ausfallende Benzidin kann mit verd. Salzsäure leicht gelöst werden, wodurch die Abtrennung der azulenhaltigen Hexanschicht vereinfacht wird. Im Falle der Azulene, deren Substituent eine Aminogruppe enthält, muß auf die Auflösung des Benzidins mit verd. Salzsäure verzichtet werden. Man kann hier durch Zentrifugieren der Suspension schnell eine Trennung der beiden Phasen erzielen. – Die *flüssigen* Azulene lassen sich gut durch *chromatographische Adsorption* ihrer Petrolätherlösung an einer Aluminiumoxyd-Säule reinigen.

Da bei der Darstellung der im folgenden beschriebenen Azulene die Fulvene vom Typ IX nicht analysenrein erhalten werden konnten, beziehen sich die angegebenen *Ausbeuten* auf die bei der Kondensation eingesetzten substituierten Cyclopentadiene.

1-Methyl-azulen. Blaues Öl. Ausbeute 57 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 160° (Lit. [11]): 160–161°).

$C_{17}H_{13}N_3O_6$ (355.3) Ber. C 57.46 H 3.68 N 11.83 Gef. C 57.13 H 3.51 N 11.52

1-Isopropyl-azulen. Blaues Öl. Ausbeute 52 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 114–115° (Lit. [12]): 114–115°).

$C_{19}H_{17}N_3O_6$ (383.4) Ber. C 59.53 H 4.47 N 10.96 Gef. C 59.17 H 4.49 N 10.64

[17]) Dtsch. Reichs-Pat. 657416 (v. 26. 9. 1935), Akt.-Ges. vorm. B. SIEGFRIED, Zofingen (Schweiz) [C. **1938** I, 3970].

1.2-Benz-azulen. Grüne Blättchen vom Schmp. 176° (Lit. [14]): 176°). Ausbeute 41 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Aus Äthanol Schmp. 153° (Lit. [14]): 155°).

$C_{20}H_{13}N_3O_6$ (391.3) Ber. C 61.38 H 3.35 N 10.74 Gef. C 61.02 H 3.51 N 10.26

1-sek.-Butyl-azulen. Blaues Öl. Ausbeute 48 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 102° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{19}N_3O_6$ (397.4) Ber. C 60.45 H 4.82 N 10.57 Gef. C 60.09 H 4.86 N 10.14

1-α-Phenyläthyl-azulen. Blaue Nadeln vom Schmp. 83°. Ausbeute 53 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 115–116° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{19}N_3O_6$ (445.4) Ber. C 64.71 H 4.30 N 9.43 Gef. C 64.23 H 4.59 N 9.39

1-Benzhydryl-azulen. Blaue Kristalle vom Schmp. 94–95°. Ausbeute 43 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 141–142° (aus Äthanol).

$C_{29}H_{21}N_3O_6$ (507.5) Ber. C 68.63 H 4.17 N 8.28 Gef. C 68.08 H 4.45 N 8.19

1-[1-Methyldecyl]-azulen. Blaues Öl. Ausbeute 59 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 73–74° (aus Äthanol).

$C_{27}H_{33}N_3O_6$ (495.6) Ber. C 65.44 H 6.72 N 8.48 Gef. C 65.01 H 6.71 N 8.17

1-[2-Diäthylamino-isopropyl]-azulen. Blaues Öl vom $Sdp._{0.001}$ 115–120°. Leicht löslich in verd. Essigsäure. Ausbeute 60 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 114° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{26}N_4O_6$ (454.5) Ber. C 60.78 H 5.77 N 12.33 Gef. C 60.41 H 5.46 N 12.07

1-[p-Dimethylamino-benzyl]-azulen. Blaue Nadeln vom Schmp. 105°. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. Ausbeute 51 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 124° (aus Äthanol).

$C_{25}H_{22}N_4O_6$ (474.5) Ber. C 63.28 H 4.67 N 11.82 Gef. C 62.83 H 4.41 N 12.36

1-[2-Piperidino-isopropyl]-azulen. Blaues Öl vom $Sdp._{0.001}$ 130–135°. Leicht löslich in verd. Essigsäure. Ausbeute 50 % d. Th.
Trinitrobenzolat: Schmp. 116°.

$C_{24}H_{26}N_4O_6$ (466.5) Ber. C 61.79 H 5.62 N 12.01 Gef. C 61.53 H 5.26 N 11.83