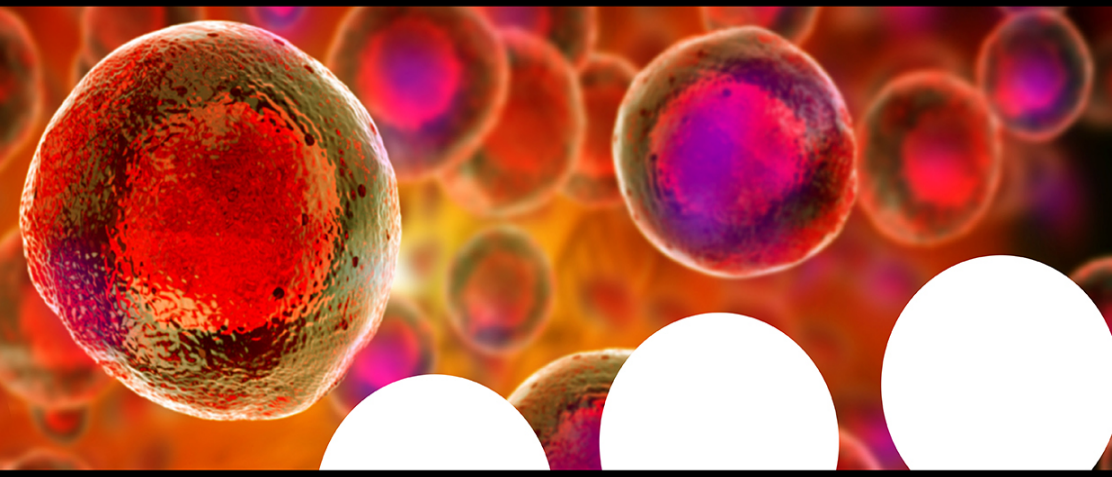
WILEY-VCH

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

Zur Kenntnis der Azulene, X *

ÜBER AZULEN-ENAMINE UND DEREN UMWANDLUNG IN TRICYCLISCHE PENTALEN- UND HEPTALEN-DERIVATE

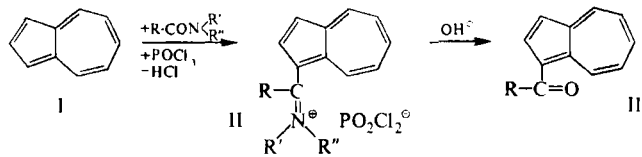
von KLAUS HAFNER und KARL-FRIEDRICH BANGERT **

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

Eingegangen am 12. Oktober 1961

Die alkalische Hydrolyse von [4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-*N.N*-dialkyl-ketimmonium-Salzen, die leicht aus Azulenen und Carbonsäure-dialkylamiden in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entstehen, führt zu stabilen Azulen-enaminen. Diese reagieren mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln unter Bildung tricyclischer Pentalen- und Heptalenderivate, deren Reaktionen Rückschlüsse auf ihre Feinstruktur erlauben.

Das Azulen (I) reagiert mit *N.N*-disubstituierten Carbonsäureamiden in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder anderen sauren, halogenhaltigen Kondensationsmitteln zu Immonium-Salzen II, deren alkalische Hydrolyse unmittelbar zu 1-Acylazulenen III führt[1].



Bei dem Versuch, in gleicher Weise das 1-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (VI) darzustellen, machten wir die Beobachtung, daß die alkalische Hydrolyse des aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und *N.N*-Dimethyl-acetamid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in hoher Ausbeute entstehenden Immonium-Salzes IV, dessen Reduktion mit Lithiumalanat die bereits bekannte MANNICH-Base[2] VII ergibt, nicht unmittelbar zu dem Keton VI führt. Wir erhielten vielmehr dabei ein blauviolettes, basisches Produkt V vom Schmp. 63–65°, dem die Summenformel $C_{17}H_{21}N$ zukommt. Aus diesem entsteht erst nach längerer Einwirkung von Alkali VI. Mit Protonensäuren liefert V das Immonium-Salz IV zurück. Der leicht erfolgende Austausch der Dimethylaminogruppe, z. B. gegen den Piperidin-Rest beim Erhitzen mit Piperidin, deutet auf eine gelockerte C—N-Bindung in V hin. Diese Befunde sprechen für eine Enamin-Struktur der Base V. Damit steht auch das IR-Spektrum von V in gutem Ein-

*) IX. Mitteilung: K. HAFNER und K.-L. MORITZ, Liebigs Ann. Chem. **650**, 92 (1961), voranstehend.

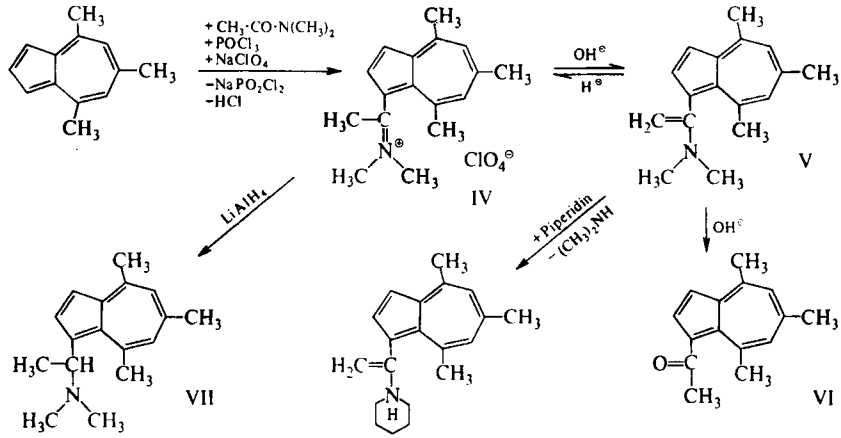
**) K.-F. BANGERT, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1961.

1) K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. **625**, 108 (1959).

2) K. HAFNER, H. PELSTER und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **650**, 62 (1961).

Hafner, Klaus: Zur Kenntnis der Azulene, X. über Azulen-enamine und deren Umwandlung in tricyclische Pentalen- und Heptalen-Derivate aus Justus Liebigs Annalen der Chemie 650, Jahrgang 1961, Nr. 1
Copyright © 1961 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

klang. Es weist eine der Enamin-C=C-Bindung zuzuordnende Bande bei 1607 cm^{-1} auf, die beim Übergang in das Immonium-Salz IV durch die um 23 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschobene C=N-Bindungsbande bei 1630 cm^{-1} ersetzt wird.



Nach Untersuchungen von N. J. LEONARD und V. W. GASH[3] und anderen[4] ist für Enamine eine solche Bandenverschiebung im IR beim Übergang von der Base zum Salz charakteristisch.

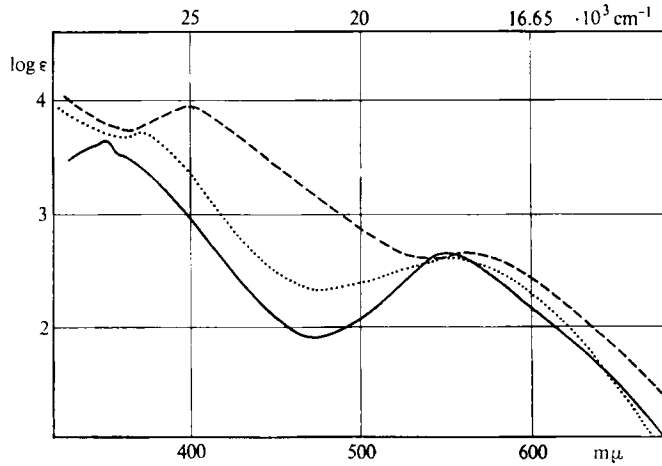
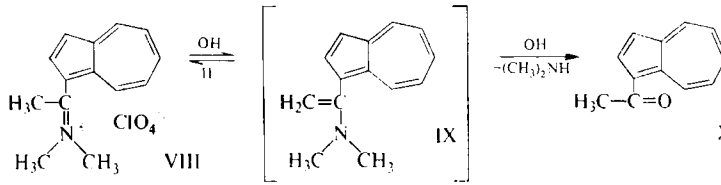


Abbildung 1. Absorptionsspektren von Azulen-enaminen in n-Hexan
——— 1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-äthylen (V)
····· 1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-2-phenyl-äthylen (XIc)
— — — 1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-2.2-diphenyl-äthylen (XId)

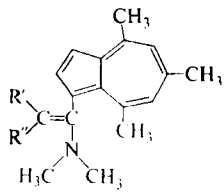
[3] N. J. LEONARD und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2781 (1954).
[4] G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112 (1959).

Im sichtbaren Bereich des Spektrums besitzt das Enamin V neben einigen nur schwach ausgeprägten Schultern ein Maximum bei 533 mμ, das in Lage und Extinktion dem der MANNICH-Base VII gleicht (Abb. 1).

Die leichte und mit nahezu quantitativer Ausbeute verlaufende Bildung des Enamins V, vor allem aber seine im Vergleich zu anderen offenkettigen und cyclischen Enaminen[4] überraschende Hydrolysebeständigkeit, dürften sowohl auf der hohen Mesomeriestabilisierung als auch auf einer gewissen sterischen Behinderung des α-C-Atoms durch die Methylgruppe in 8-Stellung des bicyclischen Systems gegenüber nucleophilen Angriffen beruhen. So liefert das dem Immonium-Salz IV entsprechende Salz VIII des nicht-alkylierten Azulens bei der alkalischen Hydrolyse zwar auch zunächst das blaue Enamin IX, aus dem mit Protonensäuren das Salz VIII zurückerhalten wird, doch konnten wir dieses Enamin nicht in Substanz isolieren, da es unmittelbar nach seiner Bildung weiter zum rotvioletten 1-Acetyl-azulen[1] (X) hydrolysiert wird.



Da zu erwarten war, daß durch geeignete Substituenten in der Methylengruppe des Enamins V dessen Hydrolysebeständigkeit noch weiter gesteigert werden kann, stellten wir in der beschriebenen Weise auch die Enamine XIa–d dar. Während die Verbindungen XIa und b gegenüber V nur eine geringe Stabilitätssteigerung erkennen lassen und wie V der Hydrolyse unterliegen (es entsteht dabei z. B. aus XIa das 1-Propionyl-4.6.8-trimethyl-azulen), zeichnen sich die Enamine XIc und d durch eine im Vergleich zu V geringere Basizität und eine damit verbundene größere Beständigkeit gegenüber nucleophilen Agenzien, selbst gegenüber warmer methanolischer Natronlauge, aus.



XI a :	R' = H	R'' = CH_3
b :	R' = H	R'' = $CH_2 \cdot C_6H_5$
c :	R' = H	R'' = C_6H_5
d :	R' = C_6H_5	R'' = C_6H_5

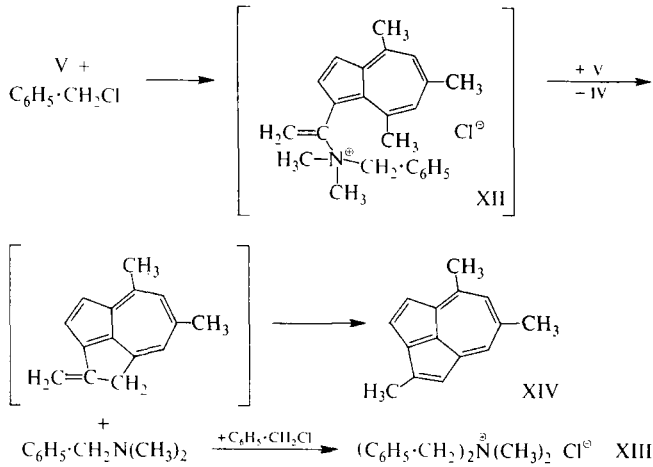
In den IR-Spektren der Enamine XIc und d macht sich der Einfluß der durch die Phenylgruppen bedingten verstärkten Konjugation in der Verschiebung der charak-

teristischen C=C-Bindungsbande nach niedrigeren Wellenzahlen (1588 bzw. 1561 cm^{-1} gegenüber 1607 cm^{-1} bei V) bemerkbar.

In ihren Reaktionen zeigen die neuen Azulenderivate das für Enamine typische Verhalten. Die große Reaktionsfreudigkeit der durch Alkylierung oder Acylierung der Azulen-enamine sich bildenden Folgeprodukte bedingt einen recht komplexen Reaktionsablauf, bei dem sowohl tricyclische Derivate des Pentalens als auch solche des Heptalens entstehen.

Alkylierung der Azulen-enamine

Mit *Benzylchlorid* reagiert das Enamin V bei 20° langsam, in siedendem Benzol rasch. Dabei entstehen neben *3.3'.5'-Trimethyl-cycloheptatrieno-pentalen* (XIV) das Immonium-Salz IV und Dimethyl-dibenzyl-ammonium-chlorid (XIII). Vermutlich reagiert in diesem Fall zunächst das Enamin V mit Benzylchlorid zu dem Quartärsalz XII, das dann unter dem Einfluß der Base V eine intramolekulare Ringschlußreaktion eingeht mit gleichzeitiger Abspaltung von Dimethyl-benzyl-amin, das mit überschüssigem Benzylchlorid das Salz XIII liefert. Dabei entsteht neben dem Pentalenderivat XIV das Immonium-Salz IV.

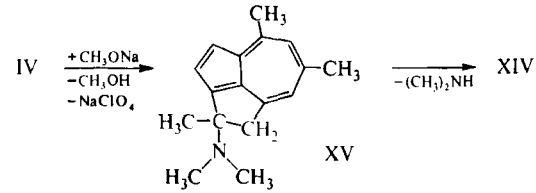


Zu dem Pentalenderivat XIV gelangt man auch über das tricyclische Amin XV, das aus dem Immonium-Salz IV mit Natriummethylat[5] entsteht und rasch unter Abspaltung von Dimethylamin in XIV übergeht.

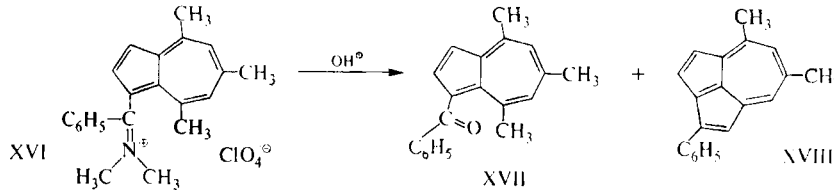
Das entsprechende *3-Phenyl-3'.5'-dimethyl-cycloheptatrieno-pentalen* (XVIII) erhält man analog durch Umsetzung des aus 4.6.8-Trimethyl-azulen und *N.N*-Dimethyl-

[5] K. Hafner und J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **624**, 37 (1959).

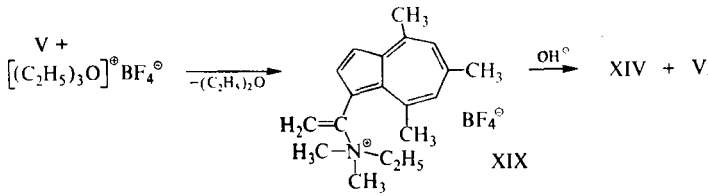
benzamid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid gewonnenen Immonium-Salzes XVI, das nicht zur Enaminbildung befähigt ist, mit Natronlauge. Dabei entsteht



XVIII neben 1-Benzoyl-4.6.8-trimethyl-azulen (XVII) in 33-proz. Ausbeute, die sich durch Umsetzung von XVI mit Natriummethylat auf 75% d. Th. steigern läßt.



Während es bei der Alkylierung von V mit Benzylchlorid nicht gelang, das zunächst zu erwartende Quartärsalz XII zu isolieren, konnten wir durch Umsetzung des Enamins V mit *Triäthyloxonium-fluoroborat*[6] das primäre Alkylierungsprodukt XIX gewinnen, das sich mit Natronlauge in das Pentalen-Derivat XIV und 1-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (VI) überführen läßt.



Im Gegensatz zu diesen unter Stickstoff-Alkylierung verlaufenden Reaktionen des Enamins V erfolgt bei der Umsetzung von dessen Phenyl-Derivat XIc mit Benzylchlorid die Alkylierung sowohl am Stickstoff als auch am Kohlenstoff der Enamin-Gruppierung unter Bildung neuer Azulen-Verbindungen, über die wir später berichten werden.

ACYLIERUNG DER AZULEN-ENAMINE

Die Umsetzung des Enamins V mit *Benzoylchlorid* in Äther führt zu dem Immonium-Salz XX, dessen alkalische Hydrolyse das blauviolette Benzoyl-enamin XXI liefert. Sein IR-Spektrum zeigt eine Carbonylbande bei 1620 cm^{-1} und eine der C=C-Bindung zuzuordnende Bande bei 1595 cm^{-1}, die beide beim Übergang vom Enamin

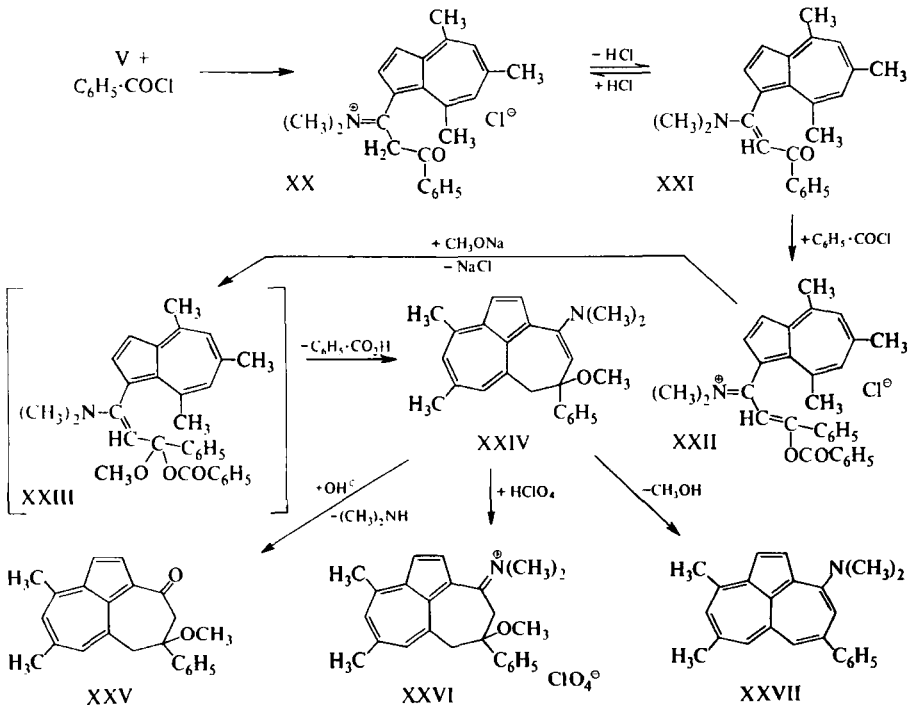
[6] H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] **154**, 83 (1940).

zum Immonium-Salz eine starke Verschiebung nach höheren Frequenzen (1686 bzw. 1618 cm^{-1}) erfahren.

Mit Benzoylchlorid reagiert XXI überaus leicht unter Bildung des Enolesters XXII, den wir als Immonium-perchlorat isolieren konnten.

Eine ähnliche *O*-Acylierung eines Acyl-enamins beobachteten auch S. HÜNIG und Mitarbeiter[7] bei der Acylierung von aus Ringketonen und heterocyclischen Aminen gewonnenen Enaminen.

Mit Basen reagiert XXII in unterschiedlicher Weise. Mit *Natriummethylat* in siedendem Methanol liefert es neben dem Benzoyl-enamin XXI eine grüne, gut kristallisierende Substanz, die wir auf Grund von Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, quantitativer Mikrohydrierung (bei der die für 7 Doppelbindungen berechnete Menge



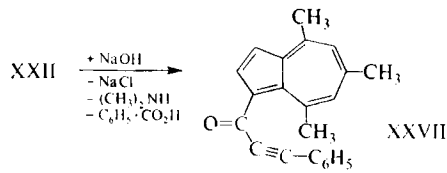
Wasserstoff aufgenommen wurde) und des visuellen Spektrums, das demjenigen des 2.4-Dimethyl-cyclopentadieno-heptalens[5] sehr ähnlich ist, als *2-Dimethylamino-4-phenyl-7.9-dimethyl-cyclopentadieno-heptalen* (XXVII) identifizierten. Ferner isolierten

[7] S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957); S. HÜNIG und W. LENDLE, ebenda **93**, 909 (1960); H. K. HALL JR., J. Amer. chem. Soc. **78**, 2717 (1956).

wir aus dem Reaktionsgemisch in kleinerer Menge das tricyclische Keton XXV. Die Bildung des Heptalenderivats XXVII aus dem Enolester XXII erfolgt danach auf einem Weg, der der von uns für tricyclische Heptalenderivate beschriebenen Synthese[5] ähnelt. Vermutlich reagiert XXII zunächst unter Addition eines Methylat-Anions zu dem Halbacetalester XXIII, der als vinyloges Amid-acetal unter dem Einfluß von Basen leicht mit der aktivierten Methylgruppe in 8-Stellung des Azulen-Systems eine intramolekulare Kondensation unter Abspaltung des Benzoat-Ions eingeht. Das dabei entstehende Enamin XXIV, das bei der alkalischen Hydrolyse langsam in das tricyclische Keton XXV übergeht, konnten wir durch Umsetzung mit Perchlorsäure als Immonium-perchlorat XXVI isolieren.

Der Übergang des Enamins XXIV in das Heptalenderivat XXVII, formal unter Verlust von 1 Mol. Methanol, dürfte durch die Abspaltung eines Protons mit Hilfe eines Methylat-Anions ausgelöst werden, wobei die treibende Kraft dafür in dem, wenn auch vermutlich nur geringen Gewinn an Resonanzenergie bei der Bildung des vollkonjugierten Systems XXVII zu suchen ist.

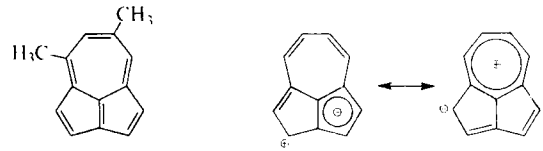
Mit 2 *n* Natronlauge reagiert der Enolester XXII ebenfalls leicht unter Bildung eines chromatographisch gut trennbaren Reaktionsgemisches. Aus diesem konnte neben einer geringen Menge des Heptalen-Derivates XXVII in 70-proz. Ausbeute das in gelbroten Blättchen kristallisierende, beständige Phenyläthinyl-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-keton (XXVIII) isoliert werden. Sein IR-Spektrum zeigt eine der C≡C-Bindung zuzuordnende scharfe Bande bei 2215 cm^{-1} und eine der konjugierten Carbonylgruppe zukommende Bande bei 1600 cm^{-1}. In seinen Eigenschaften gleicht das Keton XXVIII weitgehend anderen bereits bekannten 1- bzw. 3-Acyl-azulenen[1].



EIGENSCHAFTEN DER NEUEN PENTALEN- UND HEPTALENDERIVATE

Im Gegensatz zu dem früher beschriebenen, nicht sehr stabilen tricyclischen Pentalenderivat XXIX[5] sind die beiden in 3-Stellung substituierten Kohlenwasserstoffe XIV und XVIII recht beständig. Mit 1.3.5-Trinitro-benzol bilden sie Molekülverbindungen. Ebenso wie bei den 1- bzw. 3-Alkyliden-azulenium-Salzen[2] Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen am α-Kohlenstoffatom deren Beständigkeit steigern, bewirken sie auch in 3-Stellung des tricyclischen Systems eine Stabilisierung der an diesem Kohlenstoffatom auftretenden positiven Ladung (in der polaren Grenzstruktur A).

Das Absorptionsspektrum von XIV gleicht im UV sowie im sichtbaren Gebiet weitgehend dem des in 3-Stellung unsubstituierten Kohlenwasserstoffs XXIX,



während das des Phenylderivats XVIII bei einer verringerten Feinstruktur im Gebiet oberhalb 400 mμ eine bathochrome Verschiebung der UV-Maxima erkennen läßt (Abb. 2).

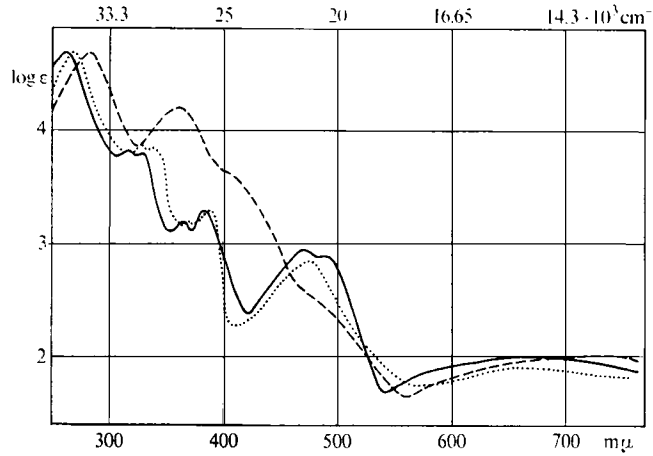


Abbildung 2. Absorptionsspektren in n-Hexan von
——— 3′.5′-Dimethyl-cycloheptatrieno-pentalen[5] (XXIX)
····· 3.3′.5′-Trimethyl-cycloheptatrieno-pentalen (XIV)
— — — 3-Phenyl-3′.5′-dimethyl-cycloheptatrieno-pentalen (XVIII)

Das tricyclische Heptalenderivat XXVII gleicht in seinem spektralen Verhalten den anderen von uns bisher dargestellten Vertretern dieser Verbindungsklasse[2,5,8] (Abb. 3). Es bildet mit 1.3.5-Trinitro-benzol keine Molekülverbindung. Im Zusammenhang mit der Frage nach dem aromatischen Charakter des Cyclopentadieno-heptalen-Systems[5] ist die Beobachtung von Interesse, daß die Protonierung von XXVII mit verd. Mineralsäuren unter Aufhebung der Konjugation zu dem isolierbaren Salz XXX führt, dessen IR-Spektrum eine ausgeprägte C=N-Bindungsbande bei 1607 cm^{-1} erkennen läßt. Die Verbindung XXVII verhält sich danach wie ein Enamin, denn bei einer Protonierung der Dimethylaminogruppe unter Erhaltung der

[8] G. Schneider, Diplomarbeit Univ. Marburg (Lahn) 1961.

Konjugation wäre die Bildung eines Ammoniumsalzes zu erwarten. Die alkalische Hydrolyse des Salzes XXX liefert XXVII zurück.

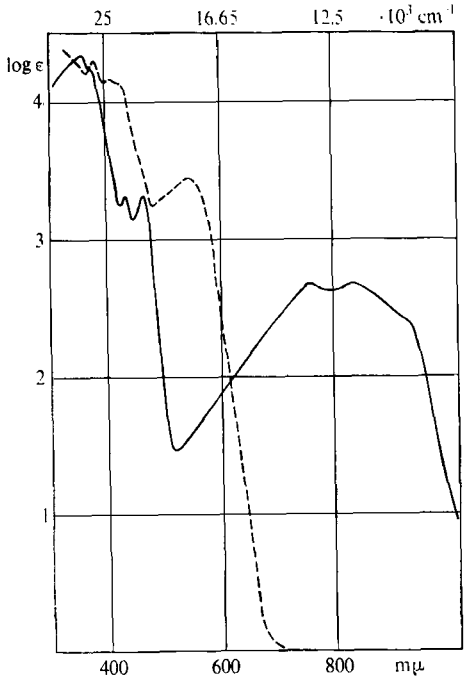
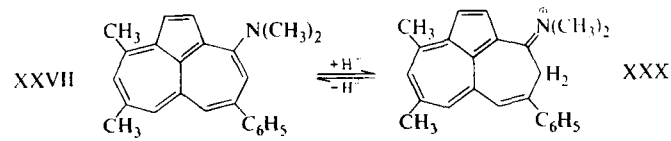


Abbildung 3
Absorptionsspektren von 2-Dimethylamino-4-phenyl-7.9-dimethyl-cyclopentadieno-heptalen (XXVII)
——— in n-Hexan
– – – in Methanol/Schwefelsäure (9 : 1)

Dieser Befund zeigt, ebenso wie die Fähigkeit des 2.4-Dimethyl-cyclopentadieno-heptalens, unter Bildung von Azulenderivaten mit Maleinsäureanhydrid[5] oder



Tetracyanäthylen[8] als Dien zu reagieren, daß sich das tricyclische System bevorzugt wie ein Azulen mit einer Dienbrücke in 1.8-Stellung verhält. Man darf danach annehmen, daß das Azulen gegenüber dem Heptalen energetisch begünstigt ist*).

Wir danken Herrn Professor Dr. K. ZIEGLER, Mühlheim/Ruhr, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, insbesondere Herrn Professor Dr. O. BAYER, und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung dieser Untersuchung. Frau H. HESSE danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren.

*) *Anmerkung bei der Korrektur* (21. 12. 61): Nach Beobachtungen von H. J. DAUBEN JR. [Privatmitteilung; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. **83**, 4657 (1961)] verhält sich das von ihm synthetisierte Heptalen wie ein Cyclopolyolefin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die *chromatographische Reinigung* der Substanzen wurden das *Aluminiumoxyd* der Firma M. WOELM, Eschwege, und Petroläther vom Sdp. 60—70° verwendet. — Die visuellen *Spektren* wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2, die IR-Spektren mit einem BECKMAN-Spektralphotometer IR 4 aufgenommen.

Azulyl-(1)-ketimmonium-Salze und deren Hydrolyse-Produkte

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-methyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat (IV). — In eine Lösung von 11.9 g (0.07 Mol) *4.6.8-Trimethyl-azulen* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam eine bei Eiskühlung bereitete Lösung von 14 g (0.16 Mol) *N.N-Dimethyl-acetamid* + 24.6 g (0.16 Mol) *Phosphoroxychlorid* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran. Die Mischung wird 4—5 Stdn. auf ca. 60° erhitzt; dabei schlägt die Farbe von Blauviolett nach Rot um. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser und extrahiert das nicht umgesetzte 4.6.8-Trimethyl-azulen mit Petroläther. Zu der roten wäßrigen Phase gibt man eine konz. wäßrige Lösung von 12 g *Natriumperchlorat*, saugt das ausgefallene rote Salz nach ca. 30 Min. ab und kristallisiert aus Wasser um. Man erhält 21 g (88%) IV in glänzenden, roten Blättchen vom Schmp. 184—186°. — Absorptionsmaxima in Methanol: 498 (1225), 403 (10 600) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1630 cm^{-1}.

$C_{17}H_{22}ClNO_4$ (339.8) Ber. Cl 10.46 Gef. Cl 10.17 10.64

Fluoroborat: Aus der wäßrigen Lösung des zunächst anfallenden Chlorids läßt sich mit 40-proz. wäßriger *Borfluorwasserstoffsäure* das entsprechende Fluoroborat in glänzenden roten Blättchen vom Schmp. 167—169° ausfällen.

$C_{17}H_{22}BF_4N$ (327.2) Ber. C 62.40 H 6.78 N 4.28 Gef. C 62.16 H 6.56 N 3.88

Jodid: Analog dem Fluoroborat aus dem Chlorid mit Kaliumjodid. Rote Blättchen vom Schmp. 193° (Zers.).

$C_{17}H_{22}JN$ (367.3) Ber. C 55.59 H 6.04 N 3.81 Gef. C 55.79 H 5.98 N 3.89

1-[α-Dimethylamino-äthyl]-4.6.8-trimethyl-azulen (VII). — 2.05 g (6 mMol) *Immonium-perchlorat IV* werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in kleinen Anteilen in 40 ccm einer 0.2 *m* ätherischen *$LiAlH_4$*-Lösung eingetragen. Die Lösung färbt sich dabei rasch blauviolett. Nach beendeter Reaktion wird zunächst mit Methanol, dann mit Wasser zersetzt und die wäßrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Man entfernt den Äther i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an einer Al_2O_3-Säule (basisch, Aktiv.-Stufe II) mit Benzol. Ausbeute 0.92 g (64%) VII als blauviolettes Öl, das nach längerer Zeit kristallisiert. Schmp. 41.5—43° (Lit.[2]: 42—43°). — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 560 (411) mμ (ε); Lit.[2]: 560 (452) mμ (ε).

$C_{17}H_{23}N$ (241.4) Ber. C 84.59 H 9.60 N 5.81
Gef. 84.48 9.39 6.10 Mol.-Gew. 243

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-äthylen (V). — 3.4 g *Perchlorat IV* löst man in 50 ccm warmem Methanol, läßt diese Lösung in 100 ccm eisgekühlte 2 *n Natronlauge*

einlaufen und extrahiert das sich dabei abscheidende blauviolette Enamin V rasch mit Äther. Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein blauviolettes Öl, das langsam erstarrt. Man erhält 2.2 g (92%) V in blauschwarzen Kristallen vom Schmp. 63—65° (aus Methanol). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 654 (137), 591 (435), 567 (475), 554 (487), 350 (5620) mμ(ε). IR-Spektrum (in KBr): C=C-Frequenz bei 1607 cm^{-1}.

$C_{17}H_{21}N$ (239.4) Ber. C 85.30 H 8.84 N 5.85
Gef. 85.08 8.84 5.93 Mol.-Gew. 241

1-Acetyl-4.6.8-trimethyl-azulen (VI). — Eine Lösung von 2.4 g *Enamin V* in 20 ccm Methanol versetzt man mit 50 ccm 2*n* *NaOH*. Nach ca. 1—2 Stdn. extrahiert man das rotviolette Keton VI mit Äther, wäscht die organische Phase zur Entfernung des nicht umgesetzten V mit 1*n* H_2SO_4, anschließend mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der rote feste Rückstand an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Äther chromatographiert. Man erhält 1.7 g (80%) VI in rotvioletten Tafeln vom Schmp. 71.5—72° (Lit.[2]: 72—73°); Misch-Schmp. 71—73°. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 545 (610), 525 (665) mμ (ε); Lit.[2]: 545 (617), 525 (680) mμ (ε).

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-piperidino-äthylen. — 2.4 g *Enamin V* und 2 g *Piperidin* werden in 20 ccm Benzol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis kein Dimethylamin mehr entweicht. Nach dem Erkalten wird mit 2*n* H_2SO_4 extrahiert, die saure Lösung mit 2*n* NaOH unter Eiskühlung alkalisch gemacht und das dabei ausgeschiedene blauviolette Enamin rasch mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Phase über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert. Man erhält 1.7 g (60%) Piperidinoverbindung in blauvioletten Kristallen vom Schmp. 58—60°.

$C_{20}H_{25}N$ (279.4) Ber. C 85.96 H 9.02 N 5.01 Gef. C 85.81 H 8.66 N 5.03

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-äthyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat. — Darstellung analog dem Salz IV aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *Propionsäure-dimethylamid* (dargestellt aus Propionsäurechlorid[9] und Dimethylamin in Äther; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{14}$ 66—67°). Ausbeute 90% d. Th.; violettrote Nadeln vom Schmp. 220.5—222.5° (aus Wasser). — Absorptionsmaxima in Methanol: 502 (1051), 403 (8080) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1643 cm^{-1}.

$C_{18}H_{24}ClNO_4$ (353.8) Ber. C 61.09 H 6.84 Cl 10.02 N 3.96
Gef. 61.01 7.11 9.71 4.39

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-propen-(1) (XIa). — Darstellung analog dem Enamin V aus dem voranstehend beschriebenen *Perchlorat*. Ausbeute 98% d. Th.; blauviolette Kristalle vom Schmp. 71—72.5° (aus Methanol). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 650 (158), 590 (462), 554 (546), 364 (3550), 351 (6300) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=C-Frequenz bei 1623 cm^{-1}.

$C_{18}H_{23}N$ (253.4) Ber. C 85.32 H 9.15 N 5.53
Gef. 85.52 9.00 5.41 Mol.-Gew. 252

1-Propionyl-4.6.8-trimethyl-azulen. — Zu einer Lösung von 1 g *Enamin XIa* in 10 ccm Methanol fügt man 20 ccm 2*n* *NaOH*. Nach 2 Tagen wird unter Eiskühlung mit 2*n* H_2SO_4

[9] A. I. VOGEL, J. chem. Soc. [London] **1948**, 610, und zwar S. 614.

neutralisiert und anschließend mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe I) mit Äther chromatographiert. Man erhält 0.48 g (54%) des Ketons in roten Kristallen vom Schmp. 28.5—30° (aus Äthanol). — Absorptionsmaximum in n-Hexan: 530 (570) mμ (ε).

$C_{16}H_{18}O$ (226.3) Ber. C 84.91 H 8.02 O 7.07 Gef. C 84.49 H 8.19 O 6.92

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-[β-phenyl-äthyl]-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat. — Darstellung analog IV aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *β-Phenyl-propionsäure-dimethylamid* (dargestellt aus β-Phenyl-propionsäurechlorid[10] und Dimethylamin in Äther; farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{15}$ 165—167°). Ausbeute 94% d. Th.; orangerote Kristalle vom Schmp. 161—163° (aus Wasser). — Absorptionsmaxima in Methanol: 493 (1168), 409 (8210) mμ (ε).

$C_{24}H_{28}ClNO_4$ (429.9) Ber. C 67.04 H 6.56 Cl 8.25 N 3.26
Gef. 67.02 6.44 7.68 3.29

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-3-phenyl-propen-(1) (XIb). — Analog V aus dem voranstehend beschriebenen *Perchlorat*. Ausbeute 95% d. Th., blauviolettes, luftempfindliches Öl. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 650 (139), 590 (400), 554 (471), 364 (3100), 351 (6100) mμ (ε). IR-Spektrum (Film): C=C-Frequenz bei 1624 cm^{-1}.

$C_{24}H_{27}N$ (329.5) Ber. C 87.49 H 8.26 N 4.25
Gef. 86.92 8.28 4.63 Mol.-Gew. 314

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-benzyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat. — Darstellung analog IV aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *Phenylessigsäure-dimethylamid* (dargestellt aus Phenylessigsäurechlorid[11] und Dimethylamin in Äther; farblose Kristalle vom Schmp. 38—40°). Ausbeute 82% d. Th.; rote Kristalle vom Schmp. 170—172° (aus Wasser). — Absorptionsmaxima in Methanol: 485 (1345), 413 (9920) mμ(ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1637 cm^{-1}.

$C_{23}H_{26}ClNO_4$ (415.9) Ber. C 66.42 H 6.30 Cl 8.53 N 3.37
Gef. 66.40 6.58 8.16 3.24

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-2-phenyl-äthylen (XIc). — Darstellung analog V aus dem voranstehend beschriebenen *Perchlorat*. Das zunächst als blauviolettes Öl anfallende Enamin XIc wird an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe III) mit Petroläther/Äther (4:1) chromatographiert. Ausbeute 97% d. Th.; blauviolette Kristalle vom Schmp. 93—94° (aus Methanol). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 554 (480), 370 (4825) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1588 cm^{-1}.

$C_{23}H_{25}N$ (315.4) Ber. C 87.57 H 7.99 N 4.44
Gef. 87.68 7.85 4.66 Mol.-Gew. 312

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-benzhydryl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat. — Darstellung analog IV aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *Diphenylessigsäure-dimethylamid* (dargestellt

---

[10] K. Freudenberg und L. Markert, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1753 (1925), und zwar S. 1759.

[11] E. Fourneau und V. Nicolitch, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1232 (1928), und zwar S. 1239.

aus Diphenylessigsäurechlorid [12] und Dimethylamin in Äther; farblose Kristalle vom Schmp. 134—136°). Die Mischung in absol. Tetrahydrofuran wird hierbei 11 Stdn. auf ca. 60° erhitzt. Ausbeute 7% d. Th.; rote Kristalle vom Schmp. 165—167° (aus Wasser unter Zusatz von 60-proz. Perchlorsäure). — Absorptionsmaxima in Methanol: 500 (1740), 426 (8950) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1617 cm^{-1}.

$C_{29}H_{30}ClNO_4$ (492.0)	Ber.	C 70.79	H 6.15	Cl 7.21	N 2.85
	Gef.	70.22	6.11	6.93	3.00

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-2.2-diphenyl-äthylen (XId). — Die Darstellung erfolgt analog XIc aus dem voranstehend beschriebenen *Perchlorat*. Ausbeute 89% d. Th.; dunkelblaue Platten vom Schmp. 173—175° (aus Äthanol). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 565 (511), 400 (9000) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=C-Frequenz bei 1561 cm^{-1}.

$C_{29}H_{29}N$ (391.5)	Ber.	C 88.96	H 7.46	N 3.58	
	Gef.	88.66	7.43	3.95	Mol.-Gew. 380

[Azulyl-(1)]-methyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat (VIII). — Darstellung analog IV aus *Azulen* und *N.N-Dimethyl-acetamid*. Ausbeute 68% d. Th.; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 69—72° (aus Wasser). — Absorptionsmaxima in Methanol: 520 (5680), 390 (12000) mμ (ε).

$C_{14}H_{16}ClNO_4$ (297.7) Ber. Cl 11.91 Gef. Cl 11.53

Hydrolyse: Zu einer auf 0° gekühlten, mit Äther überschichteten wäßrigen Lösung des *Perchlorats* tropft man eisgekühltes 2*n NaOH*. Nach kräftigem Schütteln wird die blauviolette ätherische Phase abgetrennt und sofort mit 2*n* H_2SO_4 extrahiert. Dabei läßt sich das zunächst gebildete Enamin IX wieder in das rotviolette Salz VIII überführen. Nach längerer Einwirkung von 2*n* NaOH (etwa 3—5 Min.) wird nur noch *1-Acetyl-azulen* als violettes Öl isoliert.

Semicarbazon: Aus Dimethylformamid dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 218° (Lit.[1]: 218—218.5°); Misch-Schmp. 216—218°.

[Azulyl-(1)]-benzyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat. — Darstellung analog IV aus *Azulen* und *Phenylessigsäure-dimethylamid*. Ausbeute 54% d. Th.; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 195—196° (aus Wasser).

$C_{20}H_{20}ClNO_4$ (373.8)	Ber.	C 64.24	H 5.39	Cl 9.49	N 3.75
	Gef.	63.95	5.50	9.89	3.81

[Azulyl-(1)]-benzyl-keton. — Eine auf 0° gekühlte wäßrige Lösung von 0.5 g des voranstehend beschriebenen *Perchlorats* wird mit Äther überschichtet und mit 20 ccm 2*n NaOH* versetzt. Nach kräftigem Schütteln (15 Min.) trennt man die blaue ätherische Phase rasch ab. (Man kann aus dieser das zunächst entstehende Enamin IX mit 2*n* H_2SO_4 wieder ausschütteln unter Rückbildung des rotvioletten Immonium-Salzes VIII). Die ätherische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 0.3 g (91%) rote Nadeln vom Schmp. 119—120°. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 647 (144), 590 (383), 543 (465) mμ (ε).

$C_{18}H_{14}O$ (246.3) Ber. C 87.77 H 5.73 N 6.50 Gef. C 87.44 H 5.91 N 6.49

---

[12] C. S. MARVEL, F. D. HAGER und E. C. CAUDLE, Org. Syntheses 3, 45 (1923).

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-phenyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat (XVI). — Darstellung analog IV aus *4.6.8-Trimethyl-azulen* und *N.N-Dimethyl-benzamid*[13]. Ausbeute 16% d. Th. (bez. auf eingesetztes Azulen) bzw. 92% (bez. auf umgesetztes Azulen). Rotbraune Kristalle vom Schmp. 193—195° (aus Wasser). — Absorptionsmaxima in Methanol: 433 (12100), 345 (12670) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1590 cm^{-1}.

$C_{22}H_{24}ClNO_4$ (401.8) Ber. C 65.76 H 6.02 Cl 8.83 N 3.49
Gef. 65.24 5.77 8.25 3.58

Hydrolyse: Eine Lösung von 1 g *Immonium-perchlorat XVI* in 10 ccm Methanol wird mit 20 ccm *2n NaOH* kräftig durchgeschüttelt. Nach ca. 15 Min. extrahiert man mit Äther, wäscht die ätherische Phase mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach Entfernung des Äthers chromatographiert man den Rückstand an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe IV) mit Petroläther/Äther (4:1). Dabei lassen sich zwei getrennt wandernde Zonen eluieren:

Die erste, *gelbe Zone* liefert nach Entfernung des Lösungsmittels einen braunen Rückstand, der aus Petroläther umkristallisiert wird. Man erhält 0.16 g (33%) *3-Phenyl-3'.5'-dimethyl-[cycloheptatrieno-1'.7'.6' : 1.7.6-pentalen]* (XVIII) in braunen Nadeln vom Schmp. 117—120°. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 740 (103), 475 (346), 405 (4160), 363 (15760), 282 (47600) mμ (ε).

$C_{20}H_{16}$ (256.3) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.75 H 6.46 Mol.-Gew. 260

Das Pentalenderivat XVIII läßt sich auch aus dem Immonium-perchlorat XVI durch Umsetzung mit Natriummethylat[5] in siedendem Methanol in einer Ausbeute von 75% d. Th. darstellen.

Trinitrobenzolat: Dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 170—171° (aus Äthanol).

$C_{26}H_{19}N_3O_6$ (469.4) Ber. C 66.52 H 4.08 N 8.95 Gef. C 66.90 H 4.23 N 9.59

Die zweite, *rote Zone* liefert nach Entfernen des Lösungsmittels 0.4 g (59%) *1-Benzoyl-4.6.8-trimethyl-azulen* (XVII). Schmp. 113—114° nach Umkristallisieren aus Äthanol (Lit.[1]: 113—114°); Misch-Schmp. 112—114°.

Alkylierung des Azulen-enamins V

Umsetzung des Enamins V mit Benzylchlorid: Eine Lösung von 2.1 g V in 50 ccm absol. Benzol versetzt man mit 10 ccm frisch dest. Benzylchlorid und erhitzt die Lösung 1 Stde. zum Sieden. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen roten Kristalle (0.5 g) mit Äther gewaschen. Sie werden in Wasser gelöst und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.5 g *Natriumperchlorat* umgesetzt. Den dabei ausfallenden roten Niederschlag kristallisiert man aus Wasser um. Aus der heißen wäßrigen Lösung scheiden sich farblose Kristalle ab, die rasch abgesaugt werden. Nach dem Erkalten des Filtrats scheiden sich rote Kristalle ab.

Die *farblosen Blättchen* vom Schmp. 173—175° (Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat ohne Depression) erweisen sich als *Dimethyl-dibenzyl-ammonium-perchlorat* (XIII).

$C_{16}H_{20}ClNO_4$ (325.8) Ber. C 58.98 H 6.19 Cl 10.88 N 4.30
Gef. 58.67 6.11 10.35 4.06

Die aus dem wäßrigen Filtrat gewonnenen *roten Kristalle* schmelzen bei 184—186° und sind identisch mit dem *Immonium-perchlorat IV* (Misch-Schmp. 183—185°).

[13] H. STAUDINGER und N. KON, Liebigs Ann. Chem. **384**, 38 (1911), und zwar S. 114.

Das vom Niederschlag befreite benzol. Filtrat wird i. Vak. eingeengt und an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe III) mit Petroläther/Äther (3 : 1) chromatographiert. Dabei lassen sich zwei Zonen eluieren: Das Eluat der ersten (gelbbraunen) Zone, das neben Benzylchlorid das Pentalenderivat XIV enthält, wird mit einer konz. äthanol. Lösung von *Trinitrobenzol* versetzt. Dabei fallen dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 134—135° (aus Äthanol) aus. Diese erweisen sich als identisch mit dem *Trinitrobenzolat des* nachstehend beschriebenen *3.3'.5'-Trimethyl-[cycloheptatrieno-1'.7'.6' : 1.7.6-pentalens]* (XIV). — Das Eluat der zweiten (blauvioletten) Zone, das neben Benzylchlorid unverändertes Enamin V enthält, wird mit 2*n* H_2SO_4 extrahiert. Aus der sauren wäßrigen Phase wird mit *Natriumperchlorat* das *Immonium-perchlorat IV* ausgefällt. Schmp. 184—186°, Misch-Schmp. 183—185°.

3.3'.5'-Trimethyl-[cycloheptatrieno-1'.7'.6' : 1.7.6-pentalen] (XIV). — Eine Suspension von 2 g *Immonium-perchlorat IV* in 10 ccm absol. Methanol läßt man langsam in eine aus 2 g Natrium und 50 ccm absol. Methanol bereitete *Natriummethylat*-Lösung einlaufen und erhitzt 3—4 Stdn. auf 60°. Nach dem Erkalten versetzt man mit Eiswasser und extrahiert mit Petroläther. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Petroläther/Äther (2 : 1) an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe IV) chromatographiert. Einem geringen Vorlauf folgt das Pentalenderivat XIV als gelbe Zone. Das Eluat wird i. Vak. weitgehend eingeengt, der Rückstand auf −15° abgekühlt und der Kristallbrei abgesaugt. Man erhält 0.85 g (74%) XIV in dunkelolivgrünen Nadeln vom Schmp. 54—56° (Zers.). — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 670 (80), 477 (718), 387 (1988), 367 (1555), 339 (6900), 327 (7220), 268 (49400) mμ (ε).

$C_{15}H_{14}$ (194.3) Ber. C 92.74 H 7.26 Gef. C 92.82 H 7.14 Mol.-Gew. 194

Trinitrobenzolat: Aus Äthanol dunkelbraune Nadeln vom Schmp. 134—135° (Zers.).

$C_{21}H_{17}N_3O_6$ (407.4) Ber. C 61.91 H 4.21 N 10.31 Gef. C 61.94 H 4.34 N 10.06

Tetracyanäthylen-Addukt: Dargestellt in der von K. HAFNER und J. SCHNEIDER[5] beschriebenen Weise. Ausbeute 85% d. Th.; schwarzviolette Nadeln, die sich oberhalb 150° braun färben, ohne zu schmelzen.

$C_{21}H_{14}N_4$ (322.4) Ber. C 78.24 H 4.38 N 17.38 Gef. C 78.18 H 4.47 N 16.94

Umsetzung des Enamins V mit Triäthyloxonium-fluoroborat[6]*:* In eine Lösung von 1.5 g (7.9 mMol) Triäthyloxonium-fluoroborat in 20 ccm absol. Methylenchlorid tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 2 g (8.4 mMol) Enamin V in 30 ccm absol. Methylenchlorid. Nach beendeter Umsetzung wird die rote Lösung i. Vak. auf die Hälfte eingeengt und anschließend das Quartärsalz XIX mit absol. Äther ausgefällt. Die ausgeschiedenen Kristalle wäscht man mit absol. Äther. Man erhält 2.7 g (96%) *Dimethyläthyl-⟨α-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-vinyl⟩-ammonium-fluoroborat* (XIX) in roten Kristallen, die sich oberhalb 180° zersetzen. — IR-Spektrum (in KBr): C=C-Frequenz bei 1626 cm^{-1}.

$C_{19}H_{26}BF_4N$ (355.2)	Ber.	C 64.24	H 7.38	BF_4 24.44	N 3.94
	Gef.	63.78	7.11	23.88	4.24

Hydrolyse: Mit 2*n NaOH* liefert *XIX* das *Pentalenderivat XIV* neben *1-Acetyl-4.6.8-trimethylazulen* (VI).

Acylierung des Azulen-enamins V

1-[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-1-dimethylamino-2-benzoyl-äthylen (XXI). — Unter Eiskühlung, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropft man in eine Lösung von 7 g (0.05 Mol) *Benzoylchlorid* in 30 ccm absol. Äther 7.17 g (30 mMol) *Enamin V* in 50 ccm Äther. Dabei fällt ein roter Niederschlag der Immonium-Salze XX + IV aus, da das zutropfende Enamin V infolge seiner größeren Basizität das Benzoyl-enamin XXI z. T. aus dem Salz XX in Freiheit setzt und dabei selbst in das Immonium-Salz IV übergeht. Um das so der Benzoylierung entzogene Enamin V ebenfalls in XXI überzuführen, setzt man nach beendeter Zugabe von V 50 ccm 2*n* *NaOH* zu, rührt ca. 30 Min. und versetzt dann mit Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und das Benzoyl-enamin XXI mit 2*n* H_2SO_4 extrahiert. Die saure Phase wird unter Eiskühlung mit 2*n* NaOH alkalisch gemacht und mit Äther mehrmals extrahiert; die vereinigten Ätherauszüge werden neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers kristallisiert man den Rückstand aus Ligroin um. Man erhält 8.6 g (84%) XXI in blauschwarzen Blättchen vom Schmp. 164—165°. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 550 (498), 332 (21500), 293 (43600), 245 (39300) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): CO-Frequenz bei 1620 cm^{-1}, C=C-Frequenz bei 1595 cm^{-1}.

$C_{24}H_{25}NO$ (343.5)	Ber.	C 83.92	H 7.34	N 4.08	O 4.66	
	Gef.	84.00	7.01	4.32	5.01	Mol.-Gew. 344

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-phenacyl-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat (XX). — Eine Lösung von 0.34 g *XXI* in 10 ccm absol. Äther versetzt man unter Eiskühlung mit 2 ccm 70-proz. *Perchlorsäure*. Dabei fällt das tiefrote Salz XX aus. Man wäscht mit Äther und kristallisiert aus Wasser um. Ausbeute 0.42 g (95%). Das rote Salz schmilzt unscharf oberhalb 85°. — Absorptionsmaximum in Methanol: 418 (8970) mμ (ε). IR-Spektrum (inKBr): CO-Frequenz bei 1684 cm^{-1}, C=C-Frequenz bei 1618 cm^{-1}.

$C_{24}H_{26}ClNO_5$ (443.9)	Ber.	C 64.93	H 5.90	Cl 7.99	N 3.16
	Gef.	65.61	6.08	7.72	3.37

[4.6.8-Trimethyl-azulyl-(1)]-[α-benzoyloxy-styryl]-N.N-dimethyl-ketimmonium-perchlorat (XXII). — Eine Lösung von 6.9 g *Benzoyl-enamin XXI* in 50 ccm absol. Benzol wird auf 50—60° erwärmt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 14 g frisch dest. *Benzoylchlorid* versetzt. Die zunächst blauviolette Benzollösung wird dabei rot, und ein kristalliner Niederschlag scheidet sich aus. Nach ca. 30 Min. versetzt man mit Wasser und trennt die Benzolphase ab. Die wäßrige Phase wird mehrmals mit Petroläther extrahiert und dann mit einer konz. wäßrigen Lösung von 10 g *Natriumperchlorat* versetzt. Den ausgefallenen roten Niederschlag kristallisiert man aus Methanol/Wasser (1 : 3) um. Man erhält 9.8 g (89%) XXII in roten Nadeln vom Schmp. 183—184.5°. — Absorptionsmaximum in Methanol: 467 (5400) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1630 cm^{-1}, CO_2R-Frequenzen bei 1760 und 1231 cm^{-1}.

$C_{31}H_{30}ClNO_6$ (548.0)	Ber.	C 67.94	H 5.52	Cl 6.47	N 2.90
	Gef.	67.58	5.62	6.73	2.90

Umsetzung des Immonium-Salzes XXII mit Natriummethylat: 4 g XXII, gelöst in 30 ccm absol. Methanol, läßt man in eine siedende Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm absol. Methanol einlaufen und kocht die grüne Mischung ca. 30 Min. Nach dem Erkalten versetzt man mit

Eiswasser und extrahiert mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Äthers i. Vak. chromatographiert man an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe III) zunächst mit Petroläther/Äther (10 : 1). Dabei läßt sich eine grüne Zone (A) eluieren. Anschließend eluiert man mit Äther zunächst eine rotviolette (B), dann eine blauviolette Zone (C). Eine vierte (gelbe) Zone (D) wird mit Wasser eluiert.

Zone A: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man aus n-Hexan um. Dabei werden 1.01 g (43%) *2-Dimethylamino-4-phenyl-7.9-dimethyl-[cyclopentadieno-1'.5'.4' : 1.11.10-heptalen]* (XXVII) in dunkelgrünen Kristallen vom Schmp. 173—174° erhalten. Absorptionsmaxima in n-Hexan: 932 (262), 833 (462), 755 (458), 464 (2155), 435 (2090), 373 (18000), 361 (21000) mμ (ε).

$C_{24}H_{23}N$ (325.4)	Ber.	C 88.57	H 7.12	N 4.31	
	Gef.	88.54	7.21	4.50	Mol.-Gew. 314

Mikrohydrierung (mit Pd-Mohr in Eisessig): 3.72 mg Subst. verbrauchen 1.94 ccm Wasserstoff (20°, 751 Torr); gef. 6.9 Doppelbindungen/Mol.

Zone B: Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird erneut an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe II) mit Petroläther/Äther (1 : 5) chromatographiert und danach aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 40 mg (2%) des *Ketons XXV* in violettroten Kristallen vom Schmp. 119—120°. — Absorptionsmaxima in n-Hexan: 539 (610), 385 (7500), 356 (5900) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): CO-Frequenz bei 1646 cm^{-1}.

$C_{23}H_{22}O_2$ (330.4)	Ber.	C 83.60	H 6.71	O 9.69	
	Gef.	C 83.35	H 6.65	O 10.01	

Zone C: Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 0.76 g (30%) *Benzoyl-enamin XXI* in dunkelblauen Blättchen vom Schmp. 164—165°; Misch-Schmp. 162—164°.

Zone D: Das wäßrige Eluat extrahiert man mit Petroläther, engt dann die wäßrige Phase auf ca. 10 ccm ein und versetzt sie mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.5 g *Natriumperchlorat*. Die dabei ausfallenden orangeroten Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 0.4 g (12%) *Immonium-perchlorat XXVI* in roten Nadeln vom Schmp. 154—156°. — Absorptionsmaxima in Methanol: 443 (7200), 325 (15900), 299 (31600) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1598 cm^{-1}.

$C_{25}H_{28}ClNO_5$ (458.0)	Ber.	C 65.56	H 6.16	N 3.06	O 17.47
	Gef.	65.51	6.32	2.82	17.53

Immonium-perchlorat XXX. — Eine Lösung von 0.32 g *Heptalenderivat XXVII* in 20 ccm Äther wird mit 2*n* H_2SO_4 ausgeschüttelt und die saure, wäßrige Phase mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.5 g *Natriumperchlorat* versetzt. Nach ca. 2 Stdn. kristallisiert man den ausgeschiedenen Niederschlag aus Wasser/Methanol (3 : 1), dem 5% 2*n* $HClO_4$ zugesetzt sind, um. Man erhält 0.4 g (95%) XXX als braunes, feinkristallines Pulver. — Absorptionsmaxima in Methanol: 538 (2290), 428 (9550), 414 (9600), 375 (12400) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C=N-Frequenz bei 1607 cm^{-1}.

$C_{24}H_{24}ClNO_4$ (425.9)	Ber.	C 67.68	H 5.68	Cl 8.33	N 3.29
	Gef.	67.68	5.72	7.87	3.14

Alkalische Hydrolyse des Enolesters XXII: 2 g XXII werden mit 30 ccm 2*n* NaOH kräftig geschüttelt; anschließend wird mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wäscht man mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach Entfernen des Äthers chromatographiert man an Al_2O_3 (basisch, Aktiv.-Stufe III) zunächst mit Petroläther/Äther (10:1). Nach der Elution der ersten (grünen) Zone eluiert man mit Petroläther/Äther (1:1) und kann nach einer braunen Zone eine breite orangerote Zone isolieren. Ihr folgen eine blauviolette und eine grüne Zone, die nicht näher untersucht wurden.

Die *grüne Zone* liefert nach Entfernen des Lösungsmittels in geringer Menge das *Heptalenderivat XXVII.* Schmp. 173–174° nach Umkristallisieren aus n-Hexan; Misch-Schmp. 172–174°.

Das Eluat der *orangeroten* Zone wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Man erhält 0.76 g (70%) *Phenyläthinyl-[4.6.8-trimethyl-azulyl-(1)]-keton* (XXVIII) in roten Blättchen vom Schmp. 156–157°. – Absorptionsmaxima in n-Hexan: 510 (916), 410 (15800), 397 (16720), 330 (34400), 290 (26700), 236 (36600) mμ (ε). IR-Spektrum (in KBr): C≡C-Frequenz bei 2215 cm^{-1}, CO-Frequenz bei 1600 cm^{-1}.

$C_{22}H_{18}O$ (298.4)	Ber.	C 88.56		H 6.08		O 5.36	
	Gef.	88.11	88.51	6.34	6.46	5.10 5.26	Mol.-Gew. 296

Enamine, VI[1]

EINWIRKUNG VON DIHALOGENIDEN AUF ENAMINE

von GÜNTER OPITZ und HILMAR MILDENBERGER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Eingegangen am 2. September 1961

Die Pyrrolidin-enamine von Cyclopentanon, Cyclohexanon, Cycloheptanon und Cyclooctanon reagieren in verschiedener Weise mit Dihalogeniden. Neben der Einführung von 1 oder 2 Alkenyl-Resten in das cyclische Keton und der Verknüpfung von 2 Cyclanon-Resten durch eine Alkylen-Brücke beobachtet man die Bildung von bicyclischen bzw. tricyclischen Ketonen.

Die Synthese von Dialdehyden durch Alkylierung von Aldehyden mit Dihalogeniden gelingt auch dann nicht, wenn man an Stelle der Aldehyde deren Enamine einsetzt. Bei Enaminen aus Acetaldehyd und monosubstituierten Acetaldehyden tritt mit Dihalogeniden Selbstkondensation ein, bei Enaminen aus disubstituierten Acetaldehyden mit gesättigten Alkyljodiden *N*-Alkylierung, mit Allylhalogeniden und

[1] V. Mitteilung: G. OPITZ, H. MILDENBERGER und H. SUHR, Liebigs Ann. Chem. **649**, 47 (1961).