

39. Herbert Arnold und Kurt Pahls: Azulene mit funktionellen Gruppen: Synthese von 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen und 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6)

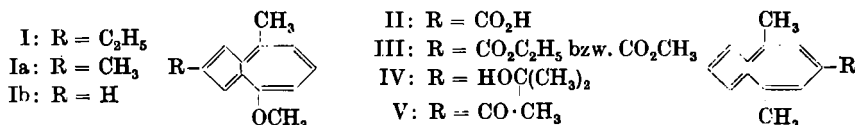
[Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Asta-Werke A.-G.,
Brackwede (Westfalen)]

(Eingegangen am 20. Dezember 1953)

Durch Reduktion von 4.8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6)-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid werden 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen und hieraus 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) hergestellt. Die neuen Azulene werden durch Derivate und durch ihre Absorptionsspektren im Sichtbaren und im Ultrarot charakterisiert.

Während bisher die Azulene-Kohlenwasserstoffe eine umfangreiche synthetische Bearbeitung erfahren haben, liegen über die Darstellung funktioneller Abkömmlinge dieser Stoffklasse nur vereinzelte Angaben vor.

So haben Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter und J. Schmidt¹⁾ im Rahmen einer Azulensynthese das 8-Methoxy-4-methyl-2-äthyl-azulen (I) erwähnt, und Pl. A. Plattner und H. Roniger²⁾ haben Darstellung und Eigenschaften der 4.8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6) (II), ihrer Ester III sowie das Carbinol IV und das Methyl-Keton V³⁾ beschrieben. Dagegen ist über Synthesen von Azulenaldehyden, die im Zusammenhang mit dem Lactaroviolin⁴⁾, einem von H. Willstaedt⁵⁾ aus dem echten Reizker (*Lactarius deliciosus* L.) isolierten Aldehyd besonderes Interesse besitzen, nichts bekannt. Die Ursache hierfür dürften präparative Schwierigkeiten sein, da Azulene oxydativen und reduktiven Agenzien sowie konzentrierten Mineralsäuren gegenüber sehr empfindlich sind und daher die üblichen Darstellungsmethoden für Aldehyde keine Anwendung finden können. Andererseits besteht eine weitere Einschränkung in der Auswahl geeigneter Ausgangsprodukte und deren Herstellung. Praktisch stehen als Ausgangssubstanzen lediglich die aus Indanen nach der Diazoessigester-Methode leicht zugänglichen Azulen-carbonsäuren und ihre Ester zur Verfügung.



Um zu dem Aldehyd XIII zu gelangen, wählten wir die in den nachstehenden Formeln angegebene Reaktionsfolge.

Aus 4.8-Dimethyl-azulencarbonsäure-(6)-äthylester(III) erhielten wir bei -60° in glatter Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid den entsprechenden primären Alkohol IX, der nach der von P. Karrer und A. Epprecht angegebenen Modifikation⁶⁾ der Kröhnke-Methode⁷⁾ mit Pyridin und *p*-Toluol-

¹⁾ Chem. Ber. **74**, 1522 [1941].

²⁾ Helv. chim. Acta **25**, 1077 [1942]; Pl. A. Plattner, A. Fürst u. K. Jirasek, ebenda **30**, 1320 [1947].

³⁾ Helv. chim. Acta **26**, 905 [1943].

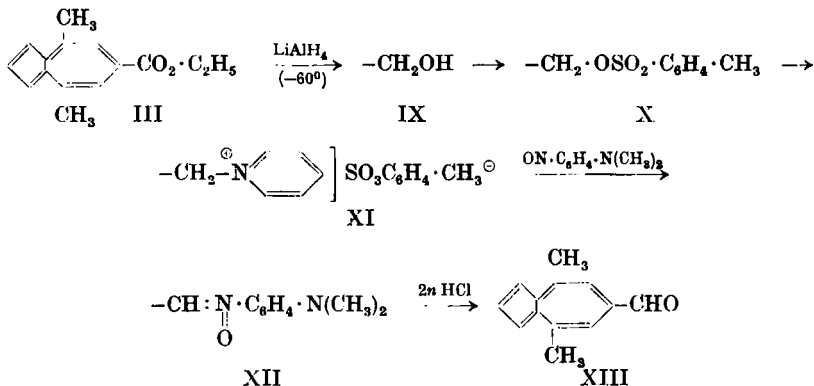
⁴⁾ Pl. A. Plattner u. E. Heilbronner, Experientia [Basel] **1**, 233 [1945].

⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 333 [1935].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **24**, 1039 [1941].

⁷⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2583 [1938].

sulfochlorid über den Tosylester X in das Azulene-pyridinium-tosylat XI übergeführt wurde. Das hieraus bei der Umsetzung mit *p*-Dimethylamino-nitrosobenzol resultierende Nitron XII wurde hydrolytisch zum 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XIII) gespalten. Der Aldehyd XIII gibt nach der Vorschrift



von H.-W. Wanzlick und W. Löchel⁸⁾ mit 1.2-Dianilino-äthan 2-[4.8-Dimethyl-azulenyl]-1.3-diphenyl-tetrahydroimidazol (XIV).

Da wir auf eine Reinigung der Zwischenstufen XI und XII verzichten mußten, enthielt der Roh-Aldehyd XIII stets Spuren von mitgeschlepptem Alkohol IX, von denen er infolge seiner wesentlich größeren Wanderungsgeschwindigkeit im Al_2O_3 -Chromatogramm sehr leicht befreit werden konnte.

Wie nach den entsprechenden Befunden Pl. A. Plattners beim Carbinol und Keton³⁾ zu erwarten war, ist der primäre Alkohol IX stark violett gefärbt, während der Aldehyd XIII infolge der mit dem Kern in Konjugation stehenden Carbonylgruppe rein blaue Farbe aufweist. Im ungelösten Zustand besitzt der Aldehyd ähnlich wie die 4.8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6)²⁾ einen grünen Farbton. Das visuelle Spektrum der beiden neuen Azulene besteht nur aus wenigen flauen Banden, deren Zentren schwer abzuschätzen sind. Aus mehreren Ablesungen im Gitterspektroskop (Zeiß) wurden folgende Banden ermittelt:

4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX) (Petroläther):

649 $m\mu$ schwach; 609 $m\mu$ mittel

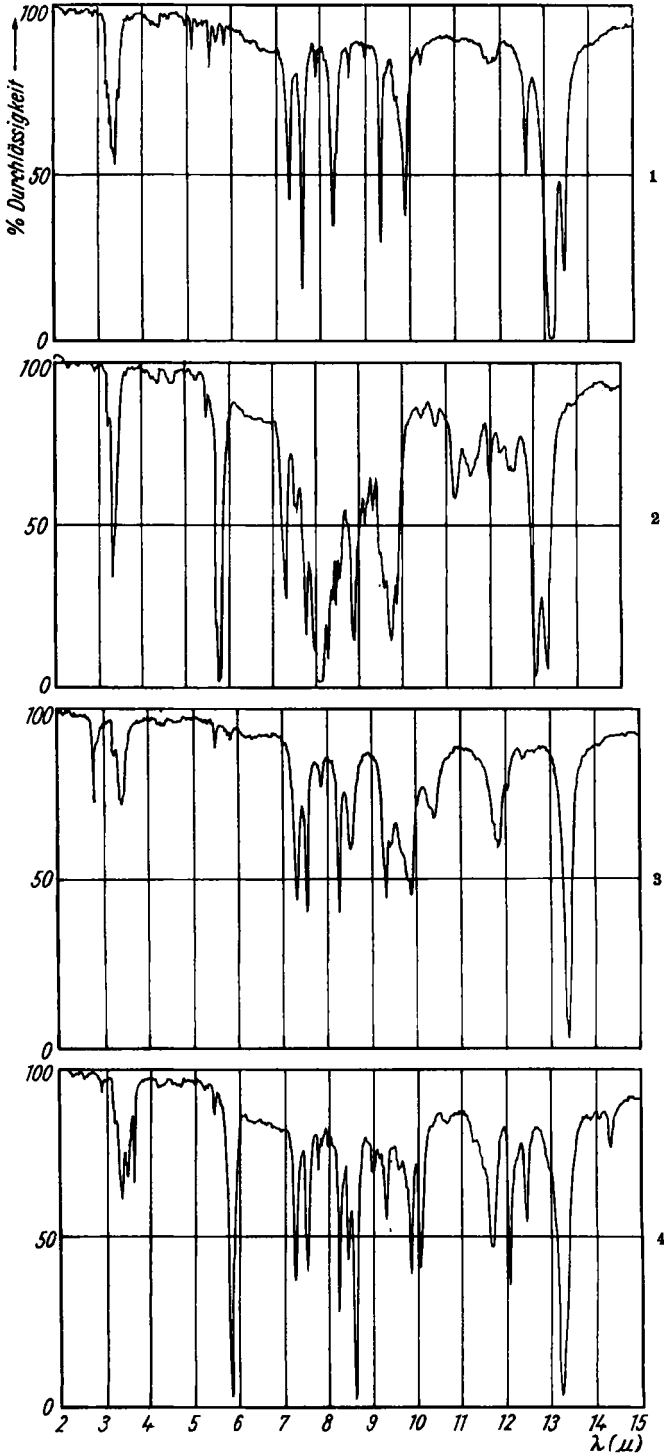
4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XIII) (Petroläther):

744 $m\mu$ stark; 695 $m\mu$ mittel.

In den Abbild. 1–4 sind die Ultrarotspektren^{***)} von 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX) und 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XIII) wiedergegeben. Um den Einfluß der funktionellen Gruppen am C-Atom 6 auf die Ultrarot-Absorption zu veranschaulichen, wurden die UR-Spektren des 4.8-Dimethyl-azulens (Ib) (Abbild. 1) und des entsprechenden 6-Carbonsäureesters (III) (Abbild. 2)⁹⁾ zum Vergleich wiedergegeben. Für die UR-Spektren wurden jeweils Lösungen von 10 mg Substanz pro ccm in Schwefelkohlenstoff verwendet.

³⁾ Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

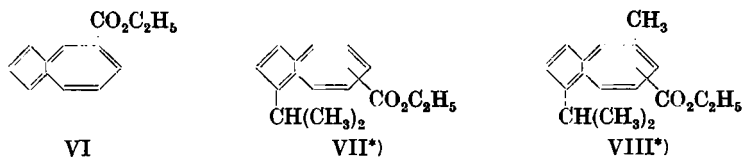
^{***)} Die UR-Registrierung mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer (Doppelstrahlmodell 21) wurde in dankenswerter Weise von Hrn. J. Hans Wolff, die photographischen Aufnahmen derselben von Hrn. Klaus Duliga vorgenommen.



Abbild. 1-4. UR-Spektren von 4.8-Dimethyl-azulen (1b) (1), 4.8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6)-äthylester (III) (2), 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX) (3) und 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XIII) (4)

Die UR-Spektren von Ib (Abbild. 1) und III (Abbild. 2) stimmen im wesentlichen mit den von Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner⁹⁾ angegebenen überein. Das Azulene IX (Abbild. 3) zeigt die für primäre Alkohole typische Absorption 2.76μ (3625 cm^{-1}), während beim Aldehyd XIII (Abbild. 4) die der Carbonylschwingung entsprechende Absorption bei 5.86μ (1705 cm^{-1}), ähnlich wie beim Ester, sehr ausgeprägt hervortritt. Die im Bereich von $13.05\text{--}13.44 \mu$ (766 cm^{-1} bis 744 cm^{-1}) auftretenden Frequenzen, die sich beim Alkohol mit 13.34μ (749 cm^{-1}) und beim Aldehyd XIII mit 13.26μ (755 cm^{-1}) präsentieren und beim 4,8-Dimethyl-azulen (Ib) sowie beim Ester III je ein Dublett (13.14μ , 13.44μ und 13.05μ , 13.32μ) darstellen, scheinen den δ -CH-Schwingungen des Azulen-Grundmoleküls zu entsprechen, da auch die bekannten UR-Spektren anderer Azulene⁹⁾ im gleichen Gebiet ausgeprägte Absorptionen aufweisen.

Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid entspr. III \rightarrow IX führt bei verschiedenen Azulencarbonsäure-estern nicht zu den gewünschten Alkoholen. So erhielten wir aus Azulen-carbonsäure-(5)-ester (VI), 1-Isopropyl-azulencarbonsäure-ester (VII) sowie 5-Methyl-1-isopropyl-azulen-carbonsäureester (VIII) unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen mit Lithiumaluminiumhydrid ausschließlich höhermolekulare Produkte



*) Stellung der Carbäthoxygruppe nicht gesichert.

von zumeist grüner Farbe. Sehr wahrscheinlich geht in diesen Fällen die Reduktion im Sinne einer Hydrierung der benachbarten Kerndoppelbindung weiter unter Bildung labiler, zur Polymerisation neigender Zwischenprodukte. Dieses Ergebnis war insofern nicht überraschend, als asymmetrisch gebaute Azulene im allgemeinen wesentlich instabiler sind als solche mit symmetrischer Anordnung der Substituenten.

Beschreibung der Versuche

1. 4,8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX): In einem mit Rührer, einem Kühler mit Calciumchlorid-Rohr und einem Tropftrichter versehenen Rundkolben wurde die Lösung von 1,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm absol. Äther mit Aceton-Kohlensäure auf -60° abgekühlt und dann unter Rühren die Lösung von 10,63 g 4,8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(6)-äthylester (III) in 200 ccm absol. Äther eingetragen. Nach etwa 15 Min. war die eintretende Reduktion an dem Farbumschlag der Lösung von Blau nach Violett erkennbar. Nach der Zugabe der Esterlösung wurde noch 1 Stde. bei -60° und dann bei -30° eine weitere Stunde gerührt. Man ließ nun auf -10° ansteigen und setzte bei dieser Temperatur unter Rühren 50 ccm Wasser in langsamer Tropfenfolge zu. Nach Zugabe von weiteren 200 ccm Wasser wurde der Kolbeninhalt im Scheidetrichter geschüttelt, anschließend die Ätherschicht mit $2n \text{ HCl}$ und Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde i. Vak. verdampft, der violett gefärbte Rückstand in 100 ccm Äther-Petroläther (1:1) gelöst und auf eine Aluminiumoxyd-Säule (Brockmann) aufgetragen. Der violettblaue Azulenalkohol VIII wanderte deutlich abgesetzt von der schneller durchlaufenden Zone des unveränderten Azulenesters I und wurde nach Abtrennung des letzteren mit Äther eluiert. Ausbeute an 4,8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen 6,23 g. Aus Ligroin umkristallisiert, bildet es lange, violettblaue gefärbte Nadeln. Schmp. 113° (Kupferblock), 115° (Kofler).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186.24) Ber. C 83.87 H 7.53 Gef. C 83.80 H 7.49

⁹⁾ Vergl. hierzu Hs. H. Günthard u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta **32**, 284 [1949].

Trinitrobenzolat: Aus 186 mg 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX) und 213 mg Trinitrobenzol wurden, in wenig 96-proz. Äthanol aufgekocht, feine schwarze Nadeln erhalten, die aus kalt mit Trinitrobenzol gesättigtem Alkohol umkristallisiert wurden; Schmp. 154° (Kofler-Block).

$C_{13}H_{14}O \cdot C_6H_3O_6N_3$ (399.4) Ber. N 10.52 Gef. N 10.51

2. 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XII): Einer Lösung von 3.72 g 4.8-Dimethyl-6-oxymethyl-azulen (IX) in 30 ccm Chloroform (p. a.) wurden 70 g trockenes, über Kaliumhydroxyd frisch destilliertes Pyridin zugesetzt. In einem Dreitubuskolben wurde dieser Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung und Rühren eine kalte Lösung von 3.81 g frisch umkristallisierten *p*-Toluolsulfochlorides in 30 ccm Chloroform (p. a.) tropfenweise zugegeben. Danach blieb der Kolben 70 Stdn. bei Zimmertemperatur verschlossen stehen und wurde anschließend 3 Stdn. im Wasserbad auf 50° erwärmt. Chloroform und überschüss. Pyridin wurden i. Vak. abgezogen und der zähflüssige, dunkelviolett gefärbte Rückstand 4mal mit absol. Äther und 2mal mit Petroläther gut verrieben. Zur weiteren Reinigung wurde das so erhaltene Azulen-pyridinium-tosylat XI in Chloroform gelöst und die filtrierte Chloroformlösung mehrmals mit Wasser intensiv geschüttelt. Hierbei ging XI mit blauer Farbe in die wäßrige Schicht. Die vereinigten Wasserauszüge wurden mit Kochsalz versetzt und das dabei ausgefallene Tosylat in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen des Ätherextraktes mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers i. Vak. lag das Tosylat als blau gefärbtes, viskoses Öl vor. Ausb. 3.68 g.

Beim Versetzen der Lösung von Azulen-pyridinium-toluolsulfonat (3.68 g) in 50 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 1.32 g *p*-Nitroso-dimethyl-anilin und 1.05 g Natriumhydroxyd in 115 ccm absol. Alkohol schlug die blaue Farbe nach Dunkelbraun um. Die Lösung des Gemisches wurde auf die Hälfte eingengt, in einen Scheidetrichter gegossen und mit etwa dem dreifachen Volumen Petroläther überschichtet. Nun wurde 2 *n* Salzsäure zugegeben und gründlich durchgeschüttelt, wobei der gebildete Azulenaldehyd XIII mit rein blauer Farbe in die Petrolätherschicht ging. Bei Wiederholung dieser Prozedur wurden noch weitere Mengen des Aldehyds isoliert. Die gesammelten Petrolätherextrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine dunkelgrüne Masse, die allmählich zu Kristalldrusen erstarrte; Ausb. 1.5 g. In organischen Lösungsmitteln mit rein blauer Farbe löslich.

Zur chromatographischen Reinigung wurde der Aldehyd in einem Gemisch gleicher Vol.-Teile Äther-Petroläther (50°) gelöst und die Lösung auf eine Aluminiumoxyd-Säule (Brockmann) aufgetragen. Bei der Entwicklung des Chromatogramms durch Zugabe von Äther-Petroläther (1:1) entstand eine oben violett gefärbte Zone (unveränderter Alkohol), von der sich die schneller wandernde blaue Zone des Aldehyds XIII rasch absetzte. Nach der Elution der blauen Zone mit Äther und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. lag der Aldehyd in Form dunkelgrüner Nadelaggregate vor; Schmp. 97–98° (Kupferblock).

$C_{13}H_{12}O$ (184.2) Ber. C 84.75 H 6.52 Gef. C 84.76, 84.65 H 7.16, 7.03

Semicarbazon des Aldehyds: 66 mg 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyds-(6) wurden in 2 ccm 96-proz. Äthanol gelöst. Hinzu kamen die Lösungen von 40 mg Semicarbazid-Hydrochlorid in 1 ccm Wasser und 35 mg Kaliumacetat in 2 ccm 96-proz. Äthanol. Nach dem Aufbewahren über Nacht wurden dunkelblau glänzende Nadeln vom Schmp. 218° (Kupferblock) erhalten.

$C_{14}H_{15}ON_3$ (241.3) Ber. N 17.43 Gef. N 17.28

2-[4.8-Dimethyl-azulenyl]-1.3-diphenyl-tetrahydroimidazol (XIV): Die Lösungen von 61 mg 4.8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(6) (XIII) und 70 mg Dianilino-äthan in jeweils 2 ccm Methanol wurden vereinigt und mit 2 Tropfen Eisessig versetzt. Über Nacht trat eine kristalline Abscheidung ein, die aus Methanol in lavendelblauen Nadelchen herauskam. Schmp. 185° (Kupferblock).

$C_{27}H_{28}N_2$ (378.49) Ber. N 7.40 Gef. N 7.23