

WILHELM TREIBS, HANS-JOACHIM NEUPERT¹⁾ und JOACHIM HIEBSCH²⁾

Über bi- und polycyclische Azulene, XXXIX³⁾

Carboxychlorierung von Azulenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 27. Januar 1959)

Die Einführung der Carbonsäurechloridgruppe in 1- bzw. 3-Stellung des Azulensystems gelingt durch Substitution mittels Phosgens ohne FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren. Befindet sich in Nachbarstellung zur Carbonsäurechloridgruppe am 7-Ring kein Substituent, so lassen sich die Verbindungen zu den freien Carbonsäuren hydrolysieren, andernfalls tritt Decarboxylierung ein. Die Säurechloride lassen sich in Ester, Amide und Anilide überführen. Die spektralen Verschiebungen gegenüber den zugrunde liegenden Azulenen werden diskutiert.

In zwei Veröffentlichungen^{3,4)} berichteten wir über die Darstellung von Azulenaldehyden und -nitrilen, deren reaktionsträges Verhalten durch polare Strukturen erklärt wurde. Weder Oxydation der Aldehydgruppe noch Verseifung der Nitrilgruppe in 1- bzw. 3-Stellung führten zu Carbonsäuren.

Azulen-carbonsäuren mit Carboxyl am 7-Ring lassen sich durch Ringerweiterung von Indanderivaten darstellen⁵⁾. A. G. ANDERSON, J. A. NELSON und J. J. TAZUMA⁶⁾ erhielten durch Abbau von 1-Acetyl-azulen mit Natriumhypoiodid die Azulen-carbonsäure-(1), von der jedoch nur der Methylester rein dargestellt wurde. Versuche von A. G. ANDERSON, R. SCOTONI, E. J. COWLES und CH. G. FRITZ⁷⁾, Azulenester mittels Chlorameisensäureester nach FRIEDEL-CRAFTS herzustellen, schlugen fehl. W. TREIBS und H. ORTMANN⁸⁾ gelang die Einführung einer Carboxygruppe in 1(≡3)-Stellung durch Umsetzung von Azulenen mit Oxalylbromid. Je nach den Versuchsbedingungen entstehen Azulen-glyoxylsäuren oder Azulen-carbonsäuren bzw. deren Ester.

A. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER SÄURECHLORIDE

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen führt die Umsetzung mit Phosgen in Gegenwart von Aluminiumchlorid nur in Ausnahmefällen zum erwarteten Säurechlorid, meist aber darüber hinaus zum symmetrischen Keton. So läßt sich Chlorbenzol in *p*-Chlor-benzoylchlorid und *m*-Xylol in *m*-Xylylsäurechlorid überführen⁹⁾.

1,2) Aus den Dissertationen, Univ. Leipzig 1958/59.

3) XXXVIII. Mittel.: W. TREIBS, J. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, Chem. Ber. **92**, 606 [1959].

4) XXXVII. Mittel.: W. TREIBS, H.-J. NEUPERT und J. HIEBSCH, Chem. Ber. **92**, 141 [1959].

5) W. BRAREN und E. BUCHNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 982 [1901]; E. BUCHNER und P. SCHULZE, Liebigs Ann. Chem. **377**, 259 [1910].

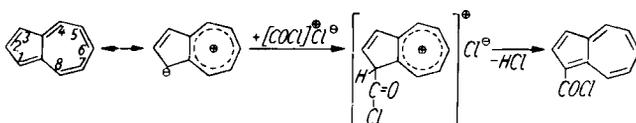
6) J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 [1953].

7) J. org. Chemistry **22**, 1193 [1957].

8) Naturwissenschaften **45**, 85 [1958].

9) C. LIEBERMANN und M. ZSUFFA, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 202 [1911]; C. LIEBERMANN, ebenda **45**, 1187 [1912]; H. STAUDINGER, ebenda **41**, 3558 [1908].

Beim nichtalterierenden aromatischen Azulenen mit durch ein π -Elektronensextett stabilisiertem 7-Ring und dadurch negativierter 1- bzw. 3-Stellung des 5-Ringes war mit Phosgen bereits Reaktion ohne FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren und dann nur bis zum Säurechlorid zu erwarten, was durch den Versuch bestätigt wurde. Die Reaktion findet, da sie durch Benzoylperoxyd fast verhindert wird, nicht nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus, sondern als elektrophile Substitution in 1- bzw. 3-Stellung nach folgendem Schema statt:



Zur Umsetzung trägt man in die handelsübliche 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol unter Kühlung das ebenfalls in Toluol gelöste Azulen ein, wobei ein allmählicher Farbumschlag von Blau nach Rot den Reaktionsablauf anzeigt, der recht unterschiedliche Zeiten beansprucht. Während die Einführung der Carbonsäurechlorid-Gruppe beim Isogujazulenen (2,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenen) in 1-Stellung¹⁰⁾ bei 15–18° binnen 30 Min. beendet ist, benötigt sie, wenn einer freien 1- bzw. 3-Stellung des 5-Ringes eine Alkylgruppe in 4- bzw. 8-Stellung des 7-Ringes benachbart ist, wie z. B. beim Guajazulenen (1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulenen) etwa 2–3 Stunden. Bei gleichzeitig in 4- und 8-Stellung besetzten Azulenen, z. B. Vetivazulenen (4,8-Dimethyl-2-isopropyl-azulenen), verlängert sich die Reaktionsdauer auf 1–2 Tage. Das unsubstituierte Azulen verhält sich reaktionsträger als Isogujazulenen, indem der charakteristische Farbumschlag erst nach 1 Stde. erfolgt, was durch die fehlende Hyperkonjugation durch anstehende Alkyl- insbes. Methylgruppen erklärt werden kann.

Die Isolierung der teilweise kristallin abgeschiedenen *Azulen-carbonsäurechloride* scheiterte an ihrer überaus leichten Hydrolysierbarkeit durch Feuchtigkeit. Während hierbei aus den rotgefärbten Reaktionslösungen des unsubstituierten Azulens, des Benzazulens und Isogujazulens die entsprechenden Carbonsäuren erhalten wurden, wurden die in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe am 7-Ring durch Alkylreste substituierten Carbonsäuren bereits im Moment der Entstehung decarboxyliert.

D. H. REID, W. H. STAFFORD und W. L. STAFFORD¹¹⁾ beobachteten bei der Darstellung von Di-gujazulenenyl-(3)-keton aus Guajazulenen mit Phosgen „a red acid“, die bei der Aufarbeitung Guajazulenen ergab, jedoch nicht die von den Autoren vermutete Carbonsäure, sondern deren Chlorid sein dürfte, das nach Hydrolyse zur Säure spontan decarboxylierte. Über die gleiche Beobachtung bei der Behandlung der Azulene mit Oxalylbromid⁸⁾ wird in Kürze berichtet werden.

Die beschriebene Reaktion mit Phosgen ohne Katalysatoren beweist einmal mehr die große Substitutionsfreudigkeit der Azulene.

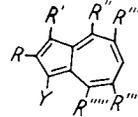
¹⁰⁾ Substitution in 3-Stellung ist aus sterischen Gründen nicht wahrscheinlich; vgl. l. c.⁴⁾

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1958, 1118.

B. REAKTIONEN DER AZULEN-CARBONSÄURECHLORIDE

Während die Hydrolyse der Säurechloride zu den freien Säuren, wie beschrieben, auf Grund von deren Instabilität nicht immer gelang, ließen sich sämtliche Säurechloride in beständige Ester, Amide und Anilide überführen (Tab. 1).

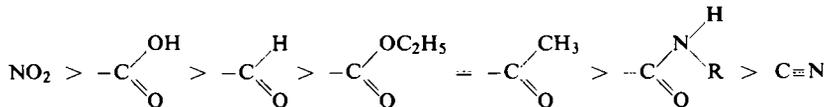
Tab. 1.
Übersicht über die aus den entsprechenden Azulen
über die Carbonsäurechloride dargestellten Verbindungen



| Azulenkohlenwasserstoff Y = H | Säure Y = CO ₂ H | Ester Y = CO ₂ C ₂ H ₅ | Amid Y = CONH ₂ | Anilid Y = CONH·C ₆ H ₅ |
|--|--------------------------------|--|-------------------------------|--|
| Azulen (R=R'=R''=R'''=R''''=H) | I | IV | X | XIV |
| 4.8-Dimethyl-azulen (R=R'=R'''=R''''=H; R''=R''''=CH ₃) | unbeständig | V | - | - |
| 2.4.8-Trimethyl-azulen (R'=R'''=R''''=H; R=R''=R''''=CH ₃) | unbeständig | VI | - | - |
| 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (R=R''=R''''=H; R'=R''''=CH ₃ ; R'''=CH(CH ₃) ₂) [Guajazulen] | unbeständig | VII | XI | XV |
| 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (R'=R'''=R''''=H; R=R''=CH ₃ ; R''''=CH(CH ₃) ₂) [Isogujazulen] | II | VIII | XII | XVI |
| 4.8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (R'=R'''=R''''=H; R''=R''''=CH ₃ ; R-CH(CH ₃) ₂) [Vetivazulen] | unbeständig | IX | XIII | XVII |
| 1.2-Benzazulen R''=R'''=R''''=H; R und R' sind durch einen ankondensierten Benzolkern abgesättigt | III | - | - | - |

C. SPEKTREN

Durch die Einführung einer Carboxy-, Carbalkoxy-, Carbonamid- bzw. Carbonanilid-Gruppe (Substituenten 2. Ordnung) in 1- bzw. 3-Stellung des Azulensystems wird erwartungsgemäß¹²⁾ das Hauptmaximum im sichtbaren Spektralbereich hypsochrom verschoben. Für den hypsochromen Einfluß der bisher in das Azulensystem in 1- bzw. 3-Stellung eingeführten Substituenten gilt die Reihenfolge:



Die Verschiebungen für die freien *Azulencarbonsäuren* (Tab. 2) betragen in Cyclohexan, Benzol und Äthanol im Mittel - 46m μ . In polaren Lösungsmitteln werden die Extinktionen erniedrigt.

¹²⁾ W. TREIBS, W. KIRCHHOF und W. ZIEGENBEIN, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1955].

Eine sterisch unbeeinflusste *Carbäthoxygruppe* verschiebt um durchschnittlich -36 $m\mu$, welcher normale Wert infolge sterischer Hinderung durch benachbarte Substituenten erniedrigt wird, z. B. im Falle des Vetivazulencarbonsäure-äthylesters (IX) auf $-6m\mu$. In Alkohol tritt eine zusätzliche hypsochrome Verschiebung unter Extinktionserhöhung ein (Tab. 2b).

Analoge Verhältnisse liegen bei den *Amiden* und *Aniliden* vor (Tab. 2c), wobei der Ersatz eines H-Atoms der Carbonamidgruppe durch Phenyl keinen Einfluß auf das Spektrum hat. Auch hier bleibt beim Übergang von Benzol zu Äthanol als Lösungsmittel der Charakter der Spektren im wesentlichen erhalten.

Tab. 2. Absorptionsspektren

a) *Azulen-carbonsäuren*

| Verbindung | 1) sichtbar in Benzol λ_{\max} in $m\mu$ (ϵ) 2) sichtbar in Äthanol λ_{\max} in $m\mu$ (ϵ) 3) UV in Cyclohexan λ_{\max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$) | Verschiebung $\Delta\lambda$ in $m\mu$ des Hauptmaximums gegenüber dem des zu- grunde liegenden Azulens |
|------------|---|--|
| I | 1) 533 (480); 570 (400); 625 (140) | -46 |
| | 2) 533 (425) | -46 |
| | 3) 234 (4.20); 298 (4.58); 355 (3.78) 370 (3.94) | +24 |
| II | 1) 518 (815) | -47 |
| | 2) 518 (670) | -47 |
| | 3) 239 (4.37); 307 (4.63); 345 (3.82); 357 (3.79); 377 (3.92) | +18 |
| III | 1) unlöslich | -- |
| | 2) 490 (320); 534 (410); 570 (425); 620 (300) | -45 |
| | 3) 228 (4.43); 260(4.46); 324(4.55); 336(4.48); 398 (3.80) | +27 |

b) *Azulen-carbonsäureester*

1) in Cyclohexan, 2) und 3) wie in Tab. 2a

| | | |
|------|---|------|
| IV | 1) 545 (445); 588 (395); 645 (170) | -34 |
| | 2) 532 (520) | - 47 |
| | 3) 234 (4.30); 291 (4.61); 296 (4.65); 351 (3.76); 368 (3.95) | +22 |
| V | 1) 537 (565) | -25 |
| | 2) 530 (635) | -32 |
| | 3) 247 (4.38); 296 (4.53); 346 (3.71); 366 (3.74) | +13 |
| VI | 1) 565 (425); 535 (480) | -12 |
| | 2) 530 (575) | -17 |
| | 3) 248 (4.41); 295 (4.64); 349 (3.47); 371 (3.37) | +8 |
| VII | 1) 578 (500) | -27 |
| | 2) 567 (575) | -38 |
| | 3) 251 (4.43); 300 (4.52); 379 (3.90) | +15 |
| VIII | 1) 527 (620); 555 (575) | -38 |
| | 2) 520 (685) | -45 |
| | 3) 239 (4.34); 297 (4.62); 306 (4.65); 346 (3.74); 355 (373); 375 (3.80) | +17 |
| IX | 1) 570 (420); 538 (485) | -6 |
| | 2) 530 (555) | -14 |
| | 3) 248 (4.44); 295 (4.67); 335 (3.65); 349 (3.78) | +7 |

c) Azulen-carbonsäure-amide und -anilide

| Verbindung | 1) sichtbar in Benzol λ_{\max} in $m\mu$ (ϵ) 2) sichtbar in Äthanol λ_{\max} in $m\mu$ (ϵ) 3) UV in Äthanol λ_{\max} in $m\mu$ ($\log \epsilon$) | Verschiebung $\Delta\lambda$ in $m\mu$ des Hauptmaximums gegenüber dem des zu- grunde liegenden Azulens |
|------------|--|--|
| X | 1) 550 (470); 590 (400); 645 (150) | -29 |
| | 2) 546 (445) | -33 |
| | 3) 233 (4.30); 288 (4.57); 297 (4.57); 365 (3.87) | +23 |
| XI | 1) 590 (535) | -15 |
| | 2) 585 (555) | -20 |
| | 3) 246 (4.41); 294 (4.52); 369 (3.78) | +9 |
| XII | 1) 539 (585) | -26 |
| | 2) 539 (585) | -26 |
| | 3) 240 (4.40); 295 (4.66); 349 (3.78); 367 (3.59) | +6 |
| XIII | 1) 542 (575); 575 (440) | -2 |
| | 2) 537 (490); 570 (430) | -7 |
| | 3) 248 (4.48); 292 (4.69); 333 (3.62); 347 (3.74) | +4 |
| XIV | 1) 548 (530) | -31 |
| | 2) 545 (485) | -34 |
| | 3) 236 (4.35); 259 (4.22); 299 (4.65); 367 (3.10) | +25 |
| XV | 1) 590 (590) | -15 |
| | 2) 592 (600) | -13 |
| | 3) 245 (4.53); 296 (4.54); 370 (3.91) | +11 |
| XVI | 1) 539 (610); 535 (600); 570 (565) | -26 |
| | 2) 540 (635) | -25 |
| | 3) 245 (4.49); 301 (4.65); 349 (3.89); 369 (3.77) | +12 |
| XVII | 1) 539 (485) | -5 |
| | 2) 536 (485) | -8 |
| | 3) 248 (4.56); 293 (4.65); 348 (3.78) | +5 |

Sämtliche Hauptmaxima der UV-Absorptionsspektren der Carbonsäuren und der beschriebenen Derivate sind gegenüber denen der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe bathochrom verschoben. Während bei den betr. Säurederivaten des unsubstituierten Azulens diese Werte fast gleich sind, macht sich bei den gleichen Abkömmlingen der Alkylazulene eine Abnahme der Verschiebung in der Reihenfolge Azulen-aldehyd > Säure > Ester > Anilid > Amid bemerkbar. Da sich das UV-Absorptionsspektrum der Azulen-carbonsäuren beim Übergang zu einem polaren Lösungsmittel nicht wesentlich ändert, dürften diese bereits in unpolaren Medien stark polarisiert vorliegen.

Auch die Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum (Verbindung I = 1623/cm; Verb. II = 1650/cm; Verb. III = 1639/cm), die gegenüber den erwarteten Werten (1680–1700/cm) wie bei den Azulen-aldehyden nach kleineren Frequenzen verschoben ist, dürfte diese Annahme bestätigen. Ob diese Frequenzverschiebungen durch eine ionisierte Carboxylgruppe oder durch eine dipolare Form der Säure oder durch Überlagerungen beider Erscheinungen verursacht werden, ist nicht zu entscheiden.

Die Anfertigung der Spektren führten die Herren Dipl.-Chem. M. SCHOLZ und R. BORS-DORF mit dem Universal-Spektralphotometer Carl Zeiß, Jena, aus. Die Werte weisen folgende Fehlergrenze auf: im sichtbaren Spektralbereich $\pm 2m\mu$ in λ_{\max} und ± 10 Einheiten in ϵ , im ultravioletten Spektralbereich $\pm 2m\mu$ in λ_{\max} und $\pm 1.5\%$ in $\log \epsilon$.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „BOETIUS M“ ausgeführt und lieferten korrigierte Werte.

1. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Azulen-carbonsäurechloriden

1 mMol Azulen wird in 3ccm trockenem Toluol gelöst und in 6ccm einer 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol unter Kühlung eingetragen. Die Reaktionslösung, die zu Beginn die Farbe des eingesetzten Kohlenwasserstoffes besitzt, wird bis zum Farbumschlag nach Rotviolett bis Rot bei Raumtemperatur belassen. Das überschüssige Phosgen wird entweder durch vorsichtiges Erwärmen unter Rückfluß oder durch Anlegen eines geringen Vakuums entfernt. Die extreme Hydrolysierbarkeit der Azulen-carbonsäurechloride ermöglichte es nicht, dieselben aus der Toluol-Lösung in Substanz zu isolieren.

Die Reaktionszeiten der Azulene mit Phosgen betragen bei:

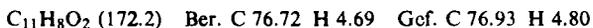
| | |
|---------------------------------|----------|
| Azulen | 60 Min. |
| 4.8-Dimethyl-azulen | 2 Tage |
| 2.4.8-Trimethyl-azulen | 1 Tag |
| 1.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen | 150 Min. |
| 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen | 30 Min. |
| 4.8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen | 2 Tage |
| 1.2-Benzazulen | 10 Min. |

Nach dieser Zeit werden die Umsetzungen zu den Carbonsäuren, Estern, Amiden und Anilinder vorgenommen.

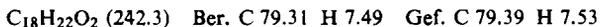
2. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Azulen-carbonsäuren

Die nach vorstehender Vorschrift erhaltene Reaktionslösung des Azulen-carbonsäurechlorids wird unter Rühren in ca. 150ccm Eiswasser eingetragen, mit verd. Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Ist die entsprechende Carbonsäure unbeständig, so enthalten die vereinigten Extrakte neben geringen Mengen an Neben- und Folgeprodukten den zugrunde liegenden Azulenkohlenwasserstoff. Ist sie beständig, so liegt sie als Natriumsalz in der wäßrigen Lösung vor und wird durch Ansäuern, Extrahieren mit Benzol und Entfernung des Lösungsmittels erhalten.

Azulen-carbonsäure-(1) (I): Aus Azulen. Dunkelrote Blättchen (aus Benzol) vom Schmp. 188–90°. Ausb. 95% d. Th.



2.4-Dimethyl-7-isopropyl-carbonsäure-(1) (II): Aus 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen. Rote Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 198–199° (Zers. und Decarboxylierung). Ausb. 98% d. Th.



1.2-Benzazulen-carbonsäure-(3) (III): Aus 1.2-Benzazulen. Aus wäßr. Dimethylformamid olivgrüne, in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder unlösliche Nadelchen. Der Schmp. ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Gefunden wurden Werte zwischen 218 und 229°. Ausb. 73% d. Th.



Tab. 3. Azulen-carbonsäure-äthylester

| Ester der | Ausb. (% d. Th.) | Aussehen | Bruttoformel (Mol.-Gew.) | Ber. | | Analysen | | Gef. C H |
|--|---------------------|--|--|-------|------|----------|------|-------------|
| | | | | C | H | C | H | |
| Azulen-carbonsäure-(1) (IV) | 93 | violettes Öl | C ₁₃ H ₁₂ O ₂ (200.2) | 77.99 | 6.04 | 78.02 | 6.24 | |
| 4,8-Dimethyl-azulen-carbonsäure-(1) (V) | 93 | rotviolettes Öl | C ₁₅ H ₁₆ O ₂ (228.3) | 78.92 | 7.06 | 78.69 | 6.82 | |
| 2,4,8-Trimethyl-azulen-carbonsäure-(1) (VI) | 93 | rotviolettes Öl | C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.3) | 79.30 | 7.49 | 79.27 | 7.31 | |
| 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen-carbonsäure-(3) (VII) | 87.5 | blauviolettes Öl | | | | 79.80 | 8.18 | |
| | | erstarrt nach Monaten zu Kristallen vom Schmp. 52–53° | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ (270.4) | 79.95 | 8.20 | | | |
| 2,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen-carbonsäure-(1) (VIII) | 97 | rotviolettes Öl | | | | 79.93 | 8.07 | |
| 4,8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen-carbonsäure-(1) (IX) | 96.4 | rotviolettes Öl | | | | 79.75 | 8.10 | |

Tab. 4. Azulen-carbonsäure-amide und -anilide

| Amide der | Chromatographiert mit | Ausb. (% d. Th.) | Aussehen (Kristallisationsmittel) | Schmp. °C | Bruttoformel (Mol.-Gew.) | Analyse | |
|--|--|---------------------|---|--------------|---|-----------|-----------|
| | | | | | | (a) ber., | (b) gef. |
| | | | | | | C | H N |
| Azulen-carbonsäure-(1) (X) | Methylenchlorid/ Äthanol (24:1) | 89 | blauviolette Blättchen (Äthanol) | 182–183 | C ₁₁ H ₉ NO (171.2) | 77.15 | 5.30 8.18 |
| 1,4-Dimethyl-7-isopropyl- azulen-carbonsäure-(3) (XI) | Methylenchlorid an Al ₂ O ₃ (Aktivitäts- stufe IV) | 83 | blaue Nadeln (Benzol) | 242–243 | C ₁₆ H ₁₉ NO (241.3) | 76.93 | 5.74 8.30 |
| 2,4-Dimethyl-7-isopropyl- azulen-carbonsäure-(1) (XII) | Benzol | 91 | violette Nadeln (Benzol) | 196–197 | C ₁₆ H ₁₉ NO (241.3) | 79.63 | 7.94 5.81 |
| 4,8-Dimethyl-2-isopropyl- azulen-carbonsäure-(1) (XIII) | Benzol/Äther (7:3) | 85 | violette Kristalle (Äther/Petroläther) | 134–135 | C ₁₆ H ₁₉ NO (241.3) | 79.40 | 8.19 6.07 |
| Azulen-carbonsäure-(1) (XIV) | Benzol/Äther (1:1) | 86 | rotviolette Nadeln (Benzol/Benzin) | 149–150 | C ₁₇ H ₁₃ NO (247.3) | 79.63 | 7.94 5.81 |
| 1,4-Dimethyl-7-isopropyl- azulen-carbonsäure-(3) (XV) | Benzol | 81 | blauviolette Nadeln (Benzol) | 179–180 | C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) | 79.50 | 8.10 6.03 |
| 2,4-Dimethyl-7-isopropyl- azulen-carbonsäure-(1) (XVI) | Benzol | 89 | rotviolette Nadeln (Benzol/Benzin) | 148–149 | C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) | 83.25 | 7.94 5.81 |
| 4,8-Dimethyl-2-isopropyl- azulen-carbonsäure-(1) (XVII) | Benzol/Alkohol (100:1) | 93 | rotviolette Blättchen (Benzol/Petroläther) | 220–221 | C ₂₂ H ₂₃ NO (317.4) | 83.13 | 7.51 4.61 |
| | | | | | | 83.25 | 7.30 4.42 |
| | | | | | | 82.98 | 7.34 4.71 |

3. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Azulen-carbonsäureester

Zu der Toluol-Lösung des Azulen-carbonsäurechlorids wird unter Eiskühlung ca. das Sechsfache der theoret. Menge Äthanol zugegeben. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung und ist nach ungefähr 10–20 Min. beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und alkalisch ausgeäthert. Die äther. Lösung wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers an Aluminiumoxyd chromatographiert. Als Elutionsmittel wurde Cyclohexan verwendet (Tab. 3).

4. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Azulen-carbonsäure-amide und -anilide

Die nach Vorschrift 1. erhaltenen Toluol-Lösungen der Säurechloridlösungen werden mit 25ccm trockenem Äther versetzt und auf schnellstem Wege in 50ccm einer mit Ammoniak gesättigten Ätherlösung unter ständigem Einleiten von Ammoniak-Gas — dieses soll sich stets im Überschuß befinden — eingetragen. Nach ungefähr 20 Min. wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die äther. Schicht abgetrennt und mit überschüssiger verd. Salzsäure geschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man die Säureamide. Die Anilide werden analog dargestellt (Tab. 4).

Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Leipzig angefertigt.

WALTER RIED und GERHARD DANKERT¹⁾

Äthinierungsreaktionen, XI²⁾

Umsetzung von Alkinolen mit Chinonen und Synthesen neuer Chino-Kumulene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 28. Januar 1959)

Äthynylbenzhydrol und Äthynylfluorenol reagieren mit *p*-Benzochinon, Anthrachinon, Pentacenchinon und Phenanthrenchinon zu Di- bzw. Tetraolen, von denen sich die Vertreter der Anthrachinon- und Pentacenchinonreihe zu stabilen Kumulenen reduzieren lassen.

Die Chinone setzen sich, wie mit Acetylen und dessen Monosubstitutionsderivaten, auch mit Alkinolen vom Typ $R_2C(OH) \cdot C \equiv CH$ um. Die Anlagerungen werden mit Lithiumamid in flüssigem Ammoniak (Methode a) oder mit Lithiumamid in Xylol bei höheren Temperaturen (Methode b) ausgeführt.

¹⁾ G. DANKERT, Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

²⁾ X. Mittel.: W. RIED und K. WESSELBORG, Naturwissenschaften **46**, 142 [1959]; IX. Mittel.: W. RIED, H. J. SCHMIDT und A. URSCHEL, Chem. Ber. **91**, 2472 [1958].