

MANFRED MÜHLSTÄDT, WILHELM TREIBS und JUTTA MOHR

Über bi- und polycyclische Azulene, XLV¹⁾

Die Aminomethylierung des Azulens

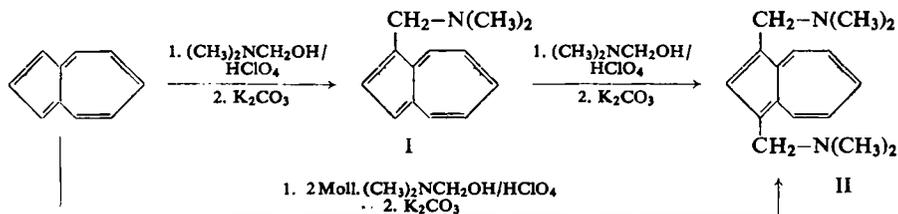
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 17. Oktober 1960)

Die Darstellung der Mono- und Bis-dimethylaminomethyl-Basen des Azulens und einige einfache Abwandlungen dieser Verbindungen werden beschrieben.

Über die Aminomethylierung des Azulens berichteten in kurzen Mitteilungen unabhängig voneinander K. HAFNER²⁾ sowie W. TREIBS, M. MÜHLSTÄDT und K.-D. KÖHLER³⁾. Nach unserem ursprünglichen Verfahren entstanden aus Azulen und Hydroxymethyl-dialkylaminen stark hygroskopische Hydrochlorid-Gemische von Mono- und Bis-dialkylaminomethyl-azulenen, bzw. vorwiegend die letztgenannten Verbindungen. Inzwischen erwies sich die Anwendung von Perchlorsäure an Stelle von Salzsäure bei der Aminomethylierung als vorteilhaft.

Man erhält damit aus Azulen und Hydroxymethyl-dimethylamin im Molverhältnis 1 : 1 1-Dimethylaminomethyl-azulen (I) in 85–90-proz. Ausbeute. Die nochmalige Aminomethylierung von I ergibt 1.3-Bis-dimethylaminomethyl-azulen (II). II entsteht auch aus Azulen durch Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 bei ausreichend bemessenen Reaktionszeiten in fast quantitativer Ausbeute.



Die Basen wurden als Oxalate und Jodmethylate charakterisiert. Aus dem Produkt der Aminomethylierung nach HAFNER²⁾ isolierten wir neben I die mit II identische Bis-Base.

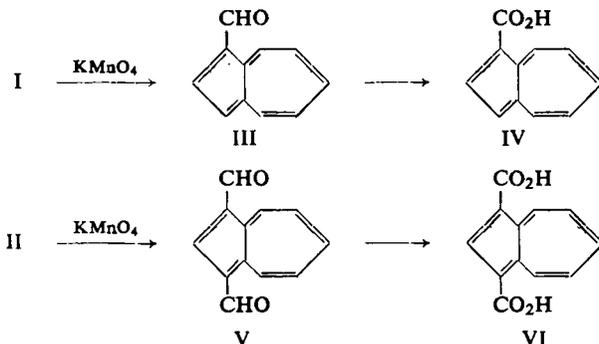
Die Oxydation von I bzw. II mit Kaliumpermanganat führt zu Azulen-aldehyd-(1) (III) bzw. Azulen-dialdehyd-(1.3) (V). Neben den Aldehyden entstehen die ent-

¹⁾ XLIV. Mittel.: M. SCHOLZ und W. TREIBS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, [1961], im Druck.

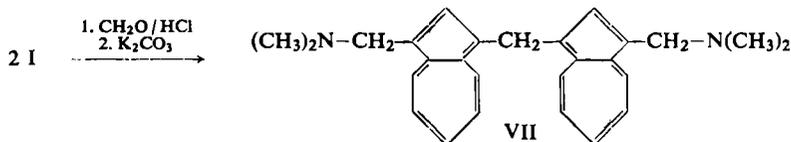
²⁾ Angew. Chem. 70, 419 [1958].

³⁾ Naturwissenschaften 45, 336 [1958].

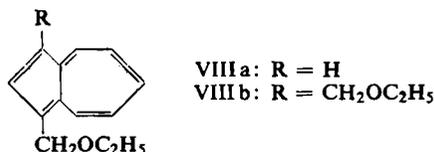
sprechenden Säuren IV bzw. VI. Diese sind auch durch Oxydation der durch VILSMEIER-Reaktion hergestellten Aldehyde⁴⁾ zugänglich⁵⁾.



Formaldehyd in saurer Lösung verknüpft zwei Moleküle I zum 3.3'-Bis-dimethylaminomethyl-di-azulenyl-(1)-methan (VII).



Mit Kaliumhydroxyd in Äthanol entsteht aus dem Jodmethylat von I 1-Äthoxymethyl-azulen (VIII a), aus dem Bis-jodmethylat von II der Diäther VIII b.



Die sichtbaren Spektren aller Verbindungen zeigen die erwarteten Maxima.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius-M“ bestimmt (korrigierte Werte).

Die Spektren wurden mit dem Universal-Spektralphotometer der Firma Jenoptik GmbH. aufgenommen.

Zur Chromatographie diente Aluminiumoxyd der Firma M. Woelm, Eschwege, Akt.-St. I (alkalifrei, annähernd neutral). Proben anderer Aktivitätsstufen stellte man daraus nach E. LEDERER und M. LEDERER⁶⁾ her.

1-Dimethylaminomethyl-azulen (I): Der Lösung von 0.128 g (0.001 Mol) *Azulen* in 5 ccm Äthanol und 1.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure ließ man unter Rühren 0.075 g (0.001 Mol) *Hydroxymethyl-dimethylamin* in 2 ccm Äthanol zutropfen. Nach einer Stunde wurde Kalium-

⁴⁾ W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, Chem. Ber. 92, 141 [1959].

⁵⁾ Anders lautende Angaben s. bei K. HAFNER und C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. 625, 108 [1959]; vgl. dazu l. c. ⁴⁾.

⁶⁾ „Chromatography“, Elsevier Publishing Company, New York 1953, S. 22.

carbonatlösung zugesetzt und ausgeäthert. Nach üblicher Aufarbeitung ergab Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. III, Cyclohexan/Äther 4:1) ein blaues Öl. Ausb. 0.167 g (90% d. Th.). Sichtbares Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} in $m\mu$ (ϵ): 712 (160), 644 (410), 620 (390), 592 (468).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ (185.3) Ber. C 84.28 H 8.16 N 7.56 Gef. C 84.51 H 8.31 N 6.92

Oxalat: Blauviolette Blättchen, Schmp. 163° (aus Äthanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 Gef. C 65.65 H 6.15

Jodmethylat: Rotviolette Blättchen (aus Äthanol/Äther), Schmp. nicht charakteristisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NJ}$ (327.2) Ber. C 51.39 H 5.55 Gef. C 51.60 H 5.73

1.3-Bis-dimethylaminomethyl-azulen (II)

a) *Aus Azulen*: 0.128 g (0.001 Mol) *Azulen* in 2.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure und 5 ccm Äthanol wurden mit 0.150 g (0.002 Mol) *Hydroxymethyl-dimethylamin analog I* umgesetzt. Nach 2–3 Stdn. (Raumtemperatur) arbeitete man auf. Unbeständiges blaues Öl. Ausb. 0.232 g (96% d. Th.).

b) *Aus 1-Dimethylaminomethyl-azulen (I)*: Der Lösung von 0.185 g (0.001 Mol) *I* in 5 ccm Äthanol und 1.5 ccm 70-proz. Perchlorsäure ließ man 0.075 g (0.001 Mol) *Hydroxymethyl-dimethylamin* in 2 ccm Äthanol zutropfen. Nach 2 Stdn. wurde, wie für *I* beschrieben, aufgearbeitet. Unbeständiges blaues Öl. Ausb. 0.235 g (97% d. Th.). Sichtbares Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} in $m\mu$ (ϵ): 728 (100), 657 (260), 602 (300).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (242.4) Ber. C 79.29 H 9.15 Gef. C 78.91 H 9.15

Bis-oxalat: Aus Methanol, blaue, verfilzte Nadeln, Schmp. 184° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (422.4) Ber. C 56.86 H 6.21 Gef. C 56.63 H 6.28

Bis-jodmethylat: Violette Nadeln (aus Methanol/Äther), Schmp. nicht charakteristisch.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{J}_2$ (526.3) Ber. C 41.08 H 5.36 N 5.32 Gef. C 41.03 H 5.88 N 5.21

Oxydation der Mono-Base I: 0.185 g (0.001 Mol) *I* in 5 ccm Aceton und 0.5 ccm Wasser wurden während 45 Min. durch portionsweise Zugabe von *Kaliumpermanganat* in Aceton/Wasser (10:1) oxydiert. Bei der Aufarbeitung isolierte man *Azulen-aldehyd-(1)* und *Azulen-carbonsäure-(1)* (vgl. die folgenden Vorschriften).

Azulen-aldehyd-(1) (III): Aus vorstehender Oxydation von *I* durch Ätherextraktion und Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. II; Cyclohexan/Äther 3:1), violettes Öl, Ausb. 0.015 bis 0.024 g (10–15% d. Th.). Das sichtbare Spektrum (in Cyclohexan) stimmt mit der Lit.⁴⁾ überein.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}$ (156.2) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.82 H 5.54

Azulen-carbonsäure-(1) (IV)

a) *Durch Oxydation von I*: Die vom Aldehyd befreite wäbr. Phase (vgl. vorstehende Oxydations-Vorschrift) ergab nach Ansäuern mit HCl, der üblichen Aufarbeitung und Chromatographie an Silicagel (Chloroform) 0.043–0.052 g (25–30% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 190° (aus Benzol), identisch mit der nach Vorschrift b) gewonnenen Säure (Misch-Schmp. ohne Depression, Methylester vom Schmp. 58°⁷⁾, sichtbares Spektrum in Benzol⁸⁾, Mikroanalyse).

⁷⁾ W. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **603**, 149 [1957].

⁸⁾ W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, Chem. Ber. **92**, 1216 [1959].

b) *Aus Azulen-aldehyd-(1.3)⁴*: 0.156 g (0.001 Mol) Aldehyd in 3 ccm Aceton und 0.5 ccm Wasser wurden, wie für I beschrieben, oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung 0.100 g (58% d. Th.) violette Nadeln vom Schmp. 189.5° (aus Benzol).

$C_{11}H_8O_2$ (172.2) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.95 H 5.13

Oxydation der Bis-Base II: 0.242 g (0.001 Mol) II wurden analog I oxydiert und aufgearbeitet. Man erhielt Azulen-dialdehyd-(1.3) und Azulen-dicarbonssäure-(1.3) (vgl. die folgenden Vorschriften).

Azulen-dialdehyd-(1.3) (V): Aus vorstehender Oxydation von II erhält man nach Extraktion und Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. III; Benzol) 0.015–0.018 g (8–10% d. Th.) karminrote Nadeln vom Schmp. 191° (aus Benzol). Der Misch-Schmp. mit *Azulen-dialdehyd-(1.3)⁴* zeigte keine Depression. Das sichtbare Spektrum (in Cyclohexan) stimmt mit der Lit.⁴ überein.

Azulen-dicarbonssäure-(1.3) (VI)

a) *Durch Oxydation von II*: Das vom Dialdehyd befreite Oxydationsprodukt von II ergab nach Ansäuern mit 2n HCl und Ätherextraktion 0.019 g (15% d. Th.) ziegelrotes Pulver, Zers.-P. 254–258°. Sichtbares Spektrum (in Äthanol): λ_{max} 502 m μ ($\epsilon = 560$). Mikroanalyse wie bei b).

b) *Aus Azulen-dialdehyd-(1.3)⁴*: Analog der Vorschrift für die Oxydation von I. Die Reaktionsdauer betrug 4 Stdn. Ausb. 30% d. Th., ziegelrotes Pulver, Zers.-P. 254–258° (aus Äthanol).

$C_{12}H_8O_4$ (216.2) Ber. C 66.67 H 3.73 Gef. C 66.62 H 3.98

3.3'-Bis-dimethylaminomethyl-di-azulenyli-methan (VII): 0.185 g (0.001 Mol) I und 0.03 g Paraformaldehyd in 8 ccm Äthanol wurden mit 0.5 ccm 25-proz. äthanol. Salzsäure 2 Stdn. auf 60–70° (Wasserbad) erwärmt. Nach Zugabe von Kaliumcarbonatlösung extrahierte man die Base mit Äther. Chromatographie an Al_2O_3 (Akt.-St. IV; Cyclohexan/Äther 3:1) lieferte 0.253–0.281 g (40–50% d. Th.) eines leicht zersetzlichen blaugrünen Öles (sichtbares Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} in m μ (ϵ): 745 (160), 671 (455), 616 (555), 592 (475)), das als *Oxalat* charakterisiert wurde: Blaue Kristalle. Schmp. 177° (aus Methanol).

$C_{27}H_{30}N_2 \cdot 2C_2H_2O_4$ (562.6) Ber. C 66.18 H 6.09 N 4.98 Gef. C 65.92 H 6.47 N 4.47

1-Äthoxymethyl-azulen (VIIIa): 0.163 g (0.0005 Mol) *Jodmethylat von I* wurden in 1n Äthanol. KOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Chromatographie der ätherlöslichen Anteile an Al_2O_3 (Akt.-St. III; Cyclohexan/Äther 9:1) ergab 0.084 g (90% d. Th.) blaues Öl. Sichtbares Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} in m μ (ϵ): 700 (110), 632 (260), 586 (330), 562 (270).

$C_{13}H_{14}O$ (186.2) Ber. C 83.83 H 7.58 Gef. C 83.68 H 7.30

1.3-Bis-äthoxymethyl-azulen (VIIIb): 0.263 g (0.0005 Mol) *Jodmethylat von II* wurden, wie bei VIIIa beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Blaues Öl, Ausb. 0.116–0.119 g (95–98% d. Th.). Sichtbares Spektrum in Cyclohexan: λ_{max} 706, 642, 591, 566 m μ . (Nicht quantitativ.)

$C_{16}H_{20}O_2$ (244.3) Ber. C 78.65 H 8.25 Gef. C 79.01 H 8.67

Trinitrobenzolat: Braune Nadeln, Schmp. 99° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{20}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_6$ (457.5) Ber. N 9.19 Gef. N 9.37