

WILHELM TREIBS und BARBARA STRECKENBACH¹⁾Über bi- und polycyclische Azulene, XLVII²⁾

Die Malonylierung des Azulens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Dezember 1960)

Durch Einwirkung von Malonylhalogeniden auf Azulene wurde [Azulen-carboyl-(1)]-essigsäurechlorid dargestellt, das in verschiedene Derivate übergeführt wurde.

In einer Kurzmitteilung³⁾ veröffentlichte W. TREIBS einige Ergebnisse der Umsetzung von Malonylhalogeniden mit verschiedenen organischen Verbindungsklassen, die reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, *ohne Zusatz von Katalysatoren*. Zunächst soll über die Malonylierung des Azulens berichtet werden.

Malonylhalogenide (Chlorid, Bromid) setzen sich mit Azulenen bereits bei 0° in geeigneten Lösungsmitteln (Äther, Dioxan) in wenigen Minuten um. Die Umsetzung von Malonylchlorid wird durch Zusatz einiger Tropfen von Malonylbromid sehr beschleunigt. Zugleich werden die Ausbeuten erheblich verbessert. Das ziemlich unbeständige, nicht rein darstellbare [Azulen-carboyl-(1)]-essigsäurechlorid (I) (und -bromid) muß sofort in beständige Säurederivate übergeführt werden.

Durch Hydrolyse von I erhält man die freie Säure II, die, wohl infolge ihrer polaren Struktur, als β -Ketocarbonsäure überraschend beständig ist und nach mehrmaligem Umfällen aus wäßriger, Natriumhydrogencarbonatlösung mit verdünnter Essigsäure in tiefroten Nadelchen erhalten werden kann. Bei mehrtägigem Liegen oder augenblicklich beim Erwärmen decarboxyliert sie zum bekannten 1-Acetyl-azulen. II liegt nach dem IR-Spektrum in der Carbonylform vor und gibt mit Laugen das tiefblaue *Enolat* III.

Aus dem Säurehalogenid I und Methanol wird der kristallisierte Methylester IV erhalten, dessen tiefrote Farbe in ätherischer Lösung bei Zusatz von Laugen ebenfalls infolge Ausbildung des Enolates V in Tiefblau umschlägt. IV ist auch in wäßriger Natriumcarbonatlösung tiefblau löslich. In der roten Ätherlösung liegt nach dem IR-Spektrum (CO-Bande bei 1620/cm) die Ketoform vor. Mit Grignard-Reagenz nach ZEREWITINOFF setzt sich der Ester quantitativ unter Methanentwicklung um.

Hydrolyse des Methylesters IV (als Vorstufe der Decarboxylierung) war im Gegensatz zu analogen bekannten Beispielen durch verdünnte oder halbkonzentrierte Mineralsäuren nicht zu bewirken. Mehrstündiges Kochen von IV mit verdünnter alkoholischer Kalilauge führte unter Decarboxylierung zum bekannten 1-Acetyl-azulen.

¹⁾ Diplomarbeit Univ. Leipzig 1960.

²⁾ XLVI. Mittel.: W. TREIBS, K.-H. JOST, C. KURPJUN und G. GRUNDKE-SCHROTH, Chem. Ber. **94**, 1728 [1961], vorstehend.

³⁾ Naturwissenschaften **47**, 179 [1960].

Säurespaltung des β -Ketosäureesters durch hochkonzentrierte Laugen konnte bisher niemals erzielt werden. Nach anfänglicher Enolatbildung trat stets rasch völlige Verharzung ein.

Das Amid konnte aus der ätherischen Lösung des Halogenids I durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks nicht dargestellt werden, vielmehr trat Rückbildung des Azulens ein. Ebensowenig gelang seine Gewinnung aus dem Ester IV und Ammoniak.

Das Anilid konnte weder aus I und Anilin noch aus dem reaktionsträgen Ester IV und Anilin in siedender Äther- oder Xylollösung unter Zugabe einer Spur Pyridin nach H. E. FIERZ-DAVID und E. ZIEGLER⁴⁾ erhalten werden.

Dagegen gelang die Darstellung einiger Heterocyclen nach den bekannten Beispielen analoger Umsetzungen von β -Dicarbonylverbindungen überraschend leicht:

Mit Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Eisessig als Kondensationsmittel wurde aus IV das 3-[Azulenyl-(1)]-pyrazolon-(5) (VI) erhalten, wobei die Farbe von Weinrot nach Blau umschlug. Der Pyrazolonrest übt einen bathochromen Effekt aus. Nach dem IR-Spektrum liegt die Enolform vor.

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen setzte sich der Methylester IV mit frisch destilliertem Phenylhydrazin zum blauen 1-Phenyl-3-[azulenyl-(1)]-pyrazolon-(5) (VII) um, das kristallisiert nach dem IR-Spektrum in der Ketoform vorliegt.

Aus IV und Hydroxylamin-hydrochlorid entstand das blaue 3-[Azulenyl-(1)]-isoxazolon-(5) (VIII), das nach dem IR-Spektrum die Keto- und nicht die Hydroxy-isoxazolform darstellt. Dagegen blieb IV nach mehrstündigem Erhitzen mit Semicarbazid unverändert. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin setzte es sich zum braunen Dinitrophenylhydrazon um, ohne daß eine Cyclisierung erzielt werden konnte.

Nachdem W. TREIBS und R. SCHLIMPER⁵⁾ früher die stufenweise Reduktion des Isogujazulen-glyoxylsäureesters mit Lithiumalanat bis zum Glykol gelungen war, versuchten wir die gleiche Abwandlung am [Azulen-carboyl]-essigsäureester IV unter den verschiedensten Bedingungen, jedoch ohne jeden Erfolg. Stets wurde der unveränderte Ester zurückerhalten. Seine Resistenz ist durch den überaus leichten Übergang in das Enolat zu erklären, da nach N. G. GAYLORD⁶⁾ die Reduktion von β -Ketosäureestern öfter durch ihre Tendenz zur Enolisierung stark beeinflusst wird.

In Analogie zu den Kupferchelaten der Enole von β -Ketosäurederivaten ließ sich der Ketoester IV aus alkoholischer Lösung als grüner, nicht sehr beständiger Kupferkomplex IX ausfällen, dessen Konstitution durch Analyse und IR-Spektrum bewiesen wurde.

Die sehr erwünschte C-Alkylierung des Esters IV gelang nicht. Bei Behandlung seines Natriumsalzes mit Alkylhalogeniden, wie z. B. Methyljodid, wurde IV stets wieder unverändert zurückgewonnen. Das IR-Spektrum des Kaliumsalzes von IV, in dem die Ester-carbonylbande fehlt, beweist das Vorliegen der Enolatform.

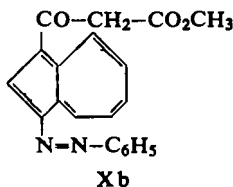
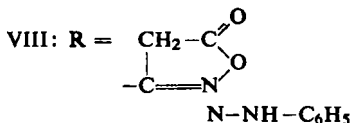
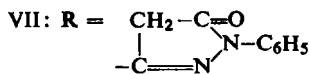
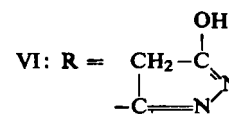
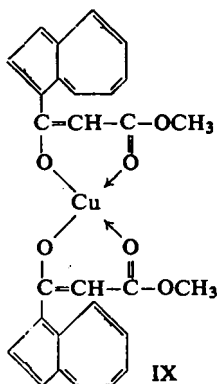
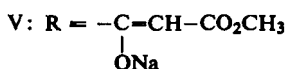
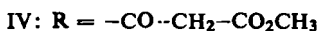
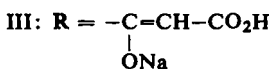
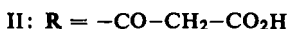
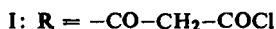
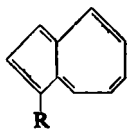
⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 779 [1928].

⁵⁾ Chem. Ber. 92, 2152 [1959].

⁶⁾ Reduction with complex metal hydrides, S. 164, Interscience Publishers, Inc., New-York 1956.

Mit Benzoldiazoniumchlorid kuppelt der [Azulen-carboyl]-essigsäureester nach der Methode von W. TREIBS und W. ZIEGENBEIN⁷⁾ zur Azoverbindung X, die, ebenso wie früher dargestellte Azoazulene, Indikatoreigenschaften zeigt, indem sie sich mit starken Säuren tiefrot, mit Basen gelb färbt. Ob die Kupplung in der Seitenkette als Hydrazoform (Formel Xa) oder, wie bei den früher untersuchten Azulenen, in 3-Stellung am Fünfring (Xb) eingetreten ist, konnte bisher, auch durch die IR-Spektren, nicht eindeutig entschieden werden. Wir halten die zweite Möglichkeit für wahrscheinlicher. Die Ester-carbonylbande ist im IR-Spektrum noch einwandfrei zu erkennen.

Die Darstellung von Bis-[azulen-carboyl]-methan gelang weder aus Malonylhalogenid (1 Mol.) und Azulen (2 Moll.) in Dioxan, noch aus [Azulen-carboyl]-essigsäurehalogenid I und Azulen in molaren Mengen in dem gleichen Lösungsmittel. Zwar trat Umsetzung ein, jedoch konnte neben anderen Reaktionsprodukten nur ein grüner Kohlenwasserstoff noch ungeklärten Baus durch Chromatographie isoliert werden.



SPEKTREN

Das Absorptionsmaximum im Sichtbaren in Cyclohexan des [Azulen-carboyl]-essigsäureesters IV (540 m μ) zeigt etwa die gleiche hypsochrome Verschiebung

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 586, 194 [1954].

Tab. 1. Absorptionsspektren im Sichtbaren (λ in $m\mu$)

Verbindung	(1) in Cyclohexan (2) in Äthanol (3) in Dioxan
IV	(1) λ 640, 583, 540 ϵ 150, 415, 500 (2) λ 525 ϵ 610
VI	(2) λ 710, 682, (606), 590, 573, (555), (515), 492 ϵ 70, 115, (260), 270, 265, (235), (140), 90
VII	(1) λ (740), 653, (615), 603, (575), (560) ϵ (65), 310, (365), 400, (375), (335) (2) λ (695), (630), 618, 585, (567) ϵ (110), (310), 335, 380, (370)
VIII	(2) λ (590), 563 ϵ (418), 490
X	(2) λ 450, 435 ϵ 18550, 18450
Dinitro-phenyl- hydrazon von IV	(3) λ 405 ϵ 23000
Kohlenwasserstoff aus I und Azulen	(1) λ 770, 734, 688, (655), 631, 610, (590) ϵ 125, 185, 390, (425), 500, 460, (400)

Tab. 2. IR-Spektren (in KBr)

Verbindung	Zuordnung	cm^{-1}
II	Säureschwingungen	940 1210 1410 1595
	Ketocarbonyl (Azulenkern) ⁸⁾ (hier etwas verschoben, müßte bei 1620—1630/cm liegen)	
	Säurecarbonyl	1735
	Hydroxyl	2500—3000
	IV	Ketocarbonyl (Azulenkern) Estercarbonyl
VI	kein Maximum bei 1700/cm (Ketocarbonyl), größtes Maximum bei 2500—3000/cm weist auf Enolcharakter hin	
VII	C_6H_5 -Gruppe	1510 1600
	Ketoschwingung	1700
VIII	Ätherschwingung	1180
	Ketoschwingung	1790
IX	Ketocarbonyl (Azulenkern)	fehlt
	Estercarbonyl unter 1600/cm ver- schoben, charakteristisch für Metall- komplexe dieser Art	
X	Ketocarbonyl (Azulenkern)	1650
	Estercarbonyl	1740
Dinitro- phenyl- hydrazon von IV	NO_2 symmetrisch	1320—1330
	NO_2 asymmetrisch	1520
	$C=N$ -Doppelbindung	1620—1630
	Estercarbonyl	1740
	NH-Valenzschwingung	3290

⁸⁾ Die Frequenz der dem Azulenkern benachbarten Ketogruppe ist immer sehr niedrig.

($-40\text{ m}\mu$) gegenüber dem des Azulens ($580\text{ m}\mu$) wie dasjenige des Azulen-carbonsäure-(1)-esters ($542\text{ m}\mu$), während bei dem stärker konjugierten Azulen-glyoxylsäure-(1)-ester ($532\text{ m}\mu$) eine weitere Verlagerung von $10\text{ m}\mu$ gemessen wurde. Das Spektrum von IV beweist also das Vorliegen der Ketoform in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden (Enolisierung durch Laugen) und dem IR-Spektrum (CO-Bande bei $1620/\text{cm}$; keine sichere OH-Bande). Die Absorptionsmaxima in Äthanol des nach dem IR-Spektrum als Enol vorliegenden Pyrazolons VI ($590\text{ m}\mu$) und des nach dem IR-Spektrum als Ketohydraton vorhandenen Phenylpyrazolons VII ($585\text{ m}\mu$) zeigen gegenüber dem Maximum des Azulens Verschiebungen von $+10$ und $+5\text{ m}\mu$. Im Spektrum des Azoazolens X in Äthanol sind die Hauptbanden (450 und $435\text{ m}\mu$) um -130 und $-145\text{ m}\mu$ und im Spektrum des Dinitrophenylhydrazons des Esters IV in Dioxan ($405\text{ m}\mu$) sogar um $-175\text{ m}\mu$ verschoben.

Im unbekanntem grünen Kohlenwasserstoff aus I und Azulen ist die Hauptbande ($631\text{ m}\mu$) gegenüber der des Grundkörpers um den hohen Betrag von $+51\text{ m}\mu$ verschoben.

Die Spektren wurden von den Herren Dipl.-Chem. M. SCHOLZ und R. BORS DORF mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 und dem Universal-Spektrophotometer aufgenommen. Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Leipzig angefertigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

[Azulen-carboyl-(1)]-essigsäure (II): 500 mg Azulen in 20 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung in Stickstoffatmosphäre langsam mit der Lösung von 1.09 g Malonylchlorid (einschließlich einiger Tropfen Malonylbromid) in 15 ccm absol. Äther versetzt, wobei bald Farbumschlag von Blau nach Rotbraun erfolgt. Nach 15 Min. langem Stehenlassen in Eis schüttelt man die Ätherlösung mit Eiswasser aus, wobei sich Kristalle ausscheiden, die aus einer Natriumhydrogencarbonatlösung durch Ansäuern mit verd. Essigsäure sehr rein als tiefrote Nadelchen vom Schmp. 88° (CO_2 -Entwicklung) erhalten werden. Ausb. 35% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (214.2) Ber. C 72.89 H 4.67 Gef. C 72.88 H 4.87

[Azulen-carboyl-(1)]-essigsäure-methylester (IV): Man setzt wie oben um, fügt zum äther. Reaktionsprodukt 1 ccm Methanol und schüttelt die Ätherlösung nach 30 Min. mit Eiswasser und Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Der Ätherrückstand wird in Petroläther über Aluminiumoxyd (Brockmann, neutral) chromatographiert, die tiefrote Zone mit Äther eluiert.

Der Ätherrückstand kristallisiert aus Petroläther in weinroten Nadeln vom Schmp. 70° . Ausb. 51% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (228.2) Ber. C 73.68 H 5.26 Gef. C 73.99 H 5.50

3-[Azulenyl-(1)]-pyrazolon-(5) (VI): 100 mg Ester IV werden mit 225 mg 50-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in 10 ccm Äthanol und mit einigen Tropfen Eisessig 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand kristallisiert aus Dioxan in blauvioletten Stäbchen vom Schmp. $219-220^\circ$. Ausb. 44% d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (210.2) Ber. N 13.33 Gef. N 12.84

1-Phenyl-3-[azulenyl-(1)]-pyrazolon-(5) (VII): Darstellung wie bei VI mit 235 mg frisch dest. Phenylhydrazin in Stickstoffatmosphäre. Aus Äthanol dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 160° . Ausb. 20% d. Th.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (286.3) Ber. C 79.72 H 4.89 Gef. C 79.92 H 5.17

3-[Azulenyl-(1)]-isoxazonol-(5) (VIII): Man erhitzt die Mischung von 210 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid*, in etwas Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt (pH 6), und 100 mg *Ester IV* in 10 ccm Äthanol 3 1/2 Stdn. zum Sieden und läßt 12 Stdn. bei 0° stehen. Der Farbumschlag von Weinrot nach Rotviolett ist kaum zu bemerken. Aus Äthanol blaue Nadeln vom Schmp. 145–150° (Zers.). Ausb. 27% d. Th.

$C_{13}H_9NO_2$ (211.2) Ber. C 73.93 H 4.26 Gef. C 73.56 H 4.57

Kupferkomplex des [Azulen-carboyl-(1)]-essigsäure-methylesters (IX): Bei Zusatz von 160 mg *Kupfer(II)-acetat*, in Äthanol und wäßrigem Ammoniak gelöst, zu 100 mg *Ester IV* in wenig Äthanol fällt das Cu-Chelat in grünen Nadeln aus, die mit Äthanol und Äther gewaschen werden. Umkristallisation in der Hitze ist infolge großer Instabilität nicht möglich. Schmp. 204–206° (Zers.). Ausb. 93% d. Th.

$C_{28}H_{22}O_6Cu$ (518.0) Ber. C 64.39 H 4.25 Gef. C 64.63 H 4.82

Azoverbindung X: Bei Zusatz von 120 mg *Benzoldiazoniumchlorid*, in Äthanol gelöst, zu 100 mg *Ester IV* in 5 ccm Äthanol tritt sofort Farbumschlag von Weinrot nach Braunorange ein. Nach einigem Stehenlassen bei 0° scheidet sich die Azoverbindung in rotbraunen Nadelchen vom Schmp. 118–120° aus Äthanol aus. Ausb. 21% d. Th.

$C_{20}H_{16}N_2O_3$ (332.3) Ber. N 8.43 Gef. N 7.62

WILHELM TREIBS und ROLAND VOGT¹⁾

Über bi- und polycyclische Azulene, XLVIII²⁾

Zur Selenioxyd-Oxydation von Azulen in Ketonen als Lösungsmittel

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Dezember 1960)

Bei der SeO_2 -Oxydation des Guajazulens in Aceton wird das Lösungsmittel zu Dihydroxyaceton oxydiert, das in situ mit 2 Moll. Guajazulen zu Diguajazulenyl-aceton kondensiert. Umsetzung von Guajazulen mit Dihydroxyaceton in Substanz führt zu einem isomeren, ungesättigten Alkohol. Die Konsequenzen dieser neuartigen Reaktion werden diskutiert.

Abweichend von älteren Untersuchungen gelang W. TREIBS³⁾ die Oxydation der 1-ständigen Methylgruppe des Guajazulens sowohl mit Kaliumpermanganat wie mit SeO_2 in Aceton. Im letzteren Falle entstanden außer dem erwarteten Aldehyd als

¹⁾ Diplom-Arbeit Univ. Leipzig 1960.

²⁾ XLVII. Mittell.: W. TREIBS und B. STRECKENBACH, Chem. Ber. **94**, 1734 [1961], vorstehend.

³⁾ Chem. Ber. **90**, 761 [1957].