

## Darstellung von Benzazulenen aus Azulenderivaten

Christian Jutz\* und Erich Schweiger\*\*)

Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 21. Februar 1974

6-Methylazulen (1), die 4-Methylazulene 10 und 1-Azulenacetonitril (14) kondensieren in Gegenwart von Natriummethylat mit den Trimethinium-perchloraten 2 zu den farbigen Azulen-dienaminen 3, 11 und 15. Beim Erhitzen auf 160–200°C cyclisieren 3 und 15 unter Dimethylamin-Abspaltung zu benzoanellierten Produkten, Benz[f]azulenen (5) und Benz[a]azulenen (16), dagegen ergibt 11 Cyclopenta[e,f]heptalene (13). 1 kondensiert auch mit den Pentamethinium-perchloraten 7 zu Azulen-trienaminen 8, die thermisch zu 6-Phenylazulenen (9) ringschließen. Aus dem 1-Aminoazulen 17 erhält man über die Dimethylaminoallyliden-Verbindung 20 das Azuleno[1,2-b]pyridin 21.

### Preparation of Benzazulenes from Azulene Derivatives

6-Methylazulene (1), the 4-methylazulenes 10, and 1-azuleneacetonitrile (14) condense in the presence of sodium methoxide with the trimethinium perchlorates 2 to yield the coloured azulene-dienamines 3, 11, and 15. Upon heating to 160–200°C 3 and 15 undergo cyclization with evolution of dimethylamine to form benzoanelled products, benz[f]azulenes (5) and benz[a]azulenes (16), whereas 11 yields cyclopenta[e,f]heptalenes (13). 1 also condenses with pentamethinium perchlorates 7 to form azulene-trienamines 8, which thermally cyclize to 6-phenylazulenes 9. The azuleno[1,2-b]pyridine 21 is obtained from the 1-aminoazulene 17 via the intermediate dimethylaminoallylidene derivative 20.

Wie wir in einer vorläufigen Mitteilung kürzlich gezeigt haben<sup>1)</sup>, führt die Thermolyse von substituierten 1,3,5-Hexatrienen mit endständiger Dialkylamino-Gruppe unter Cyclisierung und Amin-Eliminierung zu funktionalisierten Aromaten und Heteroaromaten. Den Cyclisierungsschritt selbst interpretieren wir als  $6\pi$ -elektrocyclischen, disrotatorischen Ringschluß<sup>2)</sup>, dem eine rasche, irreversible Eliminierung folgt.

Vergleichbare Ringschlußreaktionen wurden bereits beschrieben und z. T. wurde auch der Mechanismus untersucht<sup>3)</sup>. Auch die nahe verwandte Ziegler-Hafner-Azulen-synthese<sup>4)</sup>, wohl mit einem  $10\pi$ -elektrocyclischen Ringschluß und nachfolgender Amin-Eliminierung, muß hier angeführt werden.

\*\*\*) Teil der Dissertation E. Schweiger, Techn. Univ. München 1973.

1) Ch. Jutz und R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 315 (1972).

2) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 820 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 804 (1969).

3) E. N. Marvell, G. Caple und I. Shahidi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5641 (1970); G. Märkl und H. Baier, Tetrahedron Lett. 1968, 4379; W. Steglich und O. Hollitzer, Angew. Chem. 85, 505 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 495 (1973).

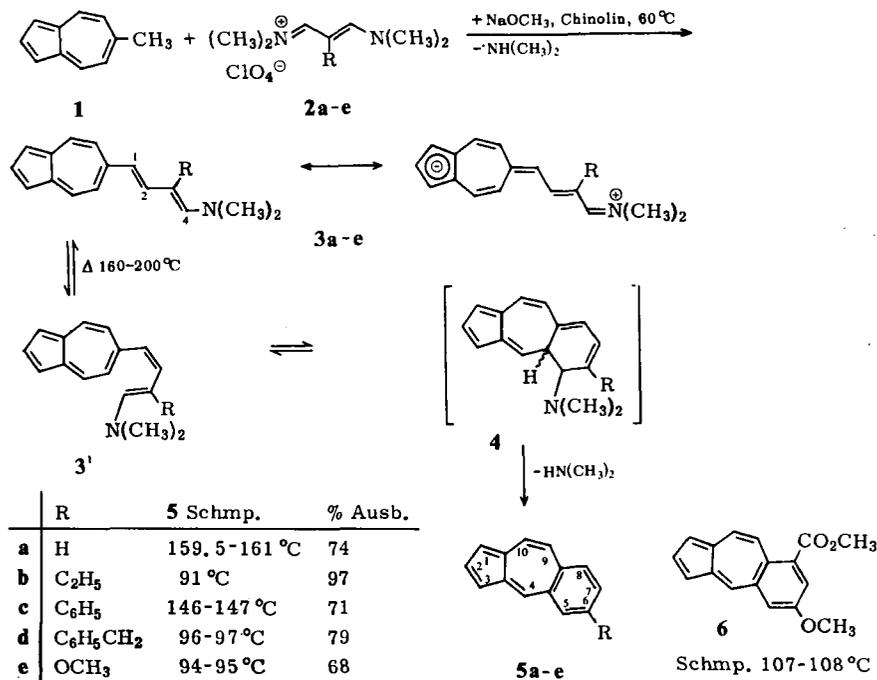
4) K. Ziegler und K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); D. B. P. 942326 (vom 3. Mai 1956) [C. A. 52, 12921 f (1958)]; K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957).

## Benzazulene

Zahlreiche, meist vielstufige Synthesen von Benzazulenen beinhalten einen verlustreichen Dehydrierungsschritt<sup>5)</sup>. So ist Benz[e]azulen bisher nur auf dem Weg über hydrierte Vorstufen zugänglich<sup>6)</sup>. Cyclopentadien-natrium läßt sich mit 2-Methylisochinolinium-jodid direkt zu Benz[f]azulen in 3,6proz. Ausbeute umsetzen<sup>7)</sup>. In einer Ringverengungsreaktion bilden sich aus Dehydro[14]annulenen ebenfalls Benz[f]azulene<sup>8)</sup>. Die Verwendung von Inden anstelle von Cyclopentadien bei der Azulensynthese liefert nach *Hafner*<sup>4)</sup> Benz[a]azulen in 41proz. Ausbeute. Nach *Muth* u. a.<sup>7a)</sup> soll jedoch diese Synthese nicht reproduzierbar sein. Zweifellos wird dabei ein sehr energiereicher, *o*-chinoider Cyclisierungszustand durchlaufen. Unter modifizierten Reaktionsbedingungen gelang uns die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes mit dem Schmp. 185–186°C mit wenigstens 8proz. Ausbeute. Benz[a]azulene wurden kürzlich auch von Cycloheptatrien-Derivaten<sup>9a)</sup> und von Indanocyclonen<sup>9b)</sup> ausgehend aufgebaut.

## Benz[f]azulene

Das schwach CH-acide 6-Methylazulen (**1**) kondensiert mit den Trimethiniumperchloraten **2a–e** nach Zugabe von einem Äquivalent Natriummethylat bei leichtem Erwärmen in Chinolin zu den tiefroten Azulen-dienaminen **3a–e**. Erhitzt man die Reaktionslösungen langsam auf 160–200°C, so setzt erneut eine Dimethylamin-Entwicklung unter Verblässen der Farbe von **3** ein. Man kann dann neben wechselnden Mengen von unumgesetztem **1** die Benz[f]azulene **5a–e** in Ausbeuten von 68 bis 97% isolieren. Ein Überschuß von **2** und Natriummethylat erhöht den Umsatz an **1**.



5) W. Keller-Schierlein und E. Heilbronner in *Non-benzenoid Aromatic Compounds*, Herausgeber D. Ginsburg, S. 277, Interscience Publ., New York und London 1959.

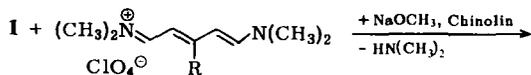
Erwartungsgemäß kondensiert der wesentlich acidere 6-Azulenessigsäure-methylester<sup>10)</sup> unter vergleichbaren Bedingungen viel rascher mit **2e** zu einem violetten Dienamin, das bei 180°C neben Zersetzungsprodukten zum 6-Methoxybenz[*f*]azulen-8-carbonsäure-methylester (**6**) cyclisiert.

In einfacher Weise wird somit eine Benzoanellierung erzielt, vergleichbar der Synthese von Pyrenen aus Phenalen über die tieffarbigem Dimethylallyliden-phenalene<sup>11)</sup>. Eine Doppelbindung des postulierten Hexatriens ist auch hier jeweils Teil eines aromatischen  $\pi$ -Elektronensystems. Da die Thermolyse unter Ringschluß und Amin-Eliminierung in allen von uns untersuchten Fällen glatt erfolgt, jedoch nur aus einer bestimmten Konfiguration und Konformation – hier **3'** – möglich ist, muß man folgern, daß bei erhöhten Temperaturen der eigentlichen Cyclisierung Gleichgewichte zwischen den zahlreichen, energetisch fast gleichwertigen Stereoisomeren und Konformeren vorgelagert sind. Es ist deshalb wichtig, daß alle von uns cyclisierten Hexatriene Verbindungen vom sog. Merocyanin-Typ sind, wie das für **3**, das ja formal auch als höheres Vinylloges des 6-Dimethylaminofulvens aufgefaßt werden kann, durch die polare Grenzformel ausgedrückt sei. Die extensive Delokalisation, und damit verknüpft die veränderten  $\pi$ -Bindungsordnungen in solchen Systemen, erniedrigen die Energiebarriere für eine Rotation um die C=C-Doppelbindungen beträchtlich.

Während die freie Aktivierungsenergie für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung normaler Olefine zu 63 kcal/mol abgeschätzt werden kann, hat man an Enaminen mit  $\beta$ -ständigen Akzeptorgruppen (d. h. Modellen der Merocyanine) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie diese Energieschwelle zu 15.6–22 kcal/mol in Abhängigkeit von den Substituenten gefunden<sup>12)</sup>. Messungen an Aminofulvenen, die sich besser zum Vergleich mit **3** eignen, ergaben für das 6-Dimethylaminofulven 22.1 kcal/mol, für das 6-Dimethylamino-6-methylfulven 16.4 kcal/mol für eine Rotation um die C–C-Achse<sup>13)</sup>. Der auffallende Einfluß der zusätzlichen Methylgruppe wird auf sterische und elektronische Effekte zurückgeführt. Es ist dann nicht so erstaunlich, daß auch wir bei den Hexatrien-Cyclisierungen einen ausgeprägten Einfluß sterischer Faktoren durch Substitution auf die Thermolysetemperatur, d. h. die Cyclisierungsgeschwindigkeit, beobachten. Es drückt sich darin vielleicht die Geschwindigkeit, mit der sich vorgelagerte Gleichgewichte einstellen, aus. Es wäre noch zu untersuchen, inwieweit kinetische Daten<sup>3)</sup> tatsächlich den eigentlichen Cyclisierungsschritt oder vielmehr vorgelagerte Gleichgewichte messen, d. h. Thermolysetemperaturen mit spektroskopischen Koaleszenztemperaturen korrelieren.

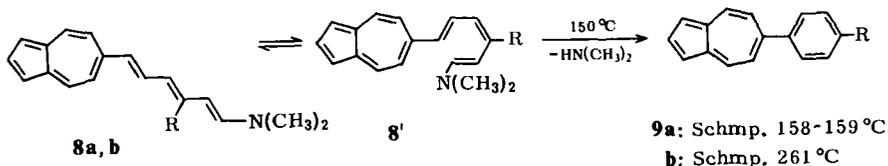
- 6) E. Kloster-Jensen, E. Kovats, A. Eschenmoser und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **39**, 1051 (1956).
- 7) 7a) C. W. Muth, M. L. De Matte, A. R. Urbanik und W. G. Isner, *J. Org. Chem.* **31**, 3013 (1966). — 7b) K. H. Heinlein, Dissertation, Univ. Marburg 1958.
- 8) J. Mayer und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 602 (1966).
- 9) 9a) T. Watanabe und N. Soma, *Chem. Pharm. Bull.* **19**, 2215 (1971). — 9b) L. A. Kapicak und M. A. Battiste, *Synthesis* **1971**, 153.
- 10) K. Hafner, H. Pelster und H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 80 (1961); R. N. McDonald, N. L. Wolfe und H. E. Petty, *J. Org. Chem.* **38**, 1106 (1973).
- 11) Ch. Jutz und R. Kirchlechner, *Angew. Chem.* **78**, 493 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 516 (1966); Ch. Jutz, R. Kirchlechner und H.-J. Seidel, *Chem. Ber.* **102**, 2301 (1969).
- 12) Y. Shvo, E. C. Taylor und J. Bartulin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3259; Y. Shvo und H. Shannan-Atidi, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 6683 (1969).
- 13) A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *J. C. S. Chem. Commun.* **1968**, 1053; *J. Chem. Soc. B* **1969**, 111; vgl. auch: A. Mannschreck und U. Koelle, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 863; A. P. Downing, W. D. Ollis und I. O. Sutherland, *J. C. S. Chem. Commun.* **1967**, 143.

6-Methylazulen (**1**) setzt sich unter gleichen Reaktionsbedingungen mit den zu **2** vinylogem Pentamethinium-perchlorat **7a, b** zu entsprechenden, violetten Azulen-trienaminen **8a, b** um, die bei 150–180°C unter Cyclisierung Dimethylamin abspalten und in 60proz. Ausbeute 6-Phenylazulen (**9a**)<sup>14)</sup> bzw. in 57proz. Ausbeute 6-(4-Biphenyl)azulen (**9b**) ergeben. Wir sehen in diesem Reaktionsverlauf einen weiteren, anschaulichen Hinweis für den electrocyclischen Charakter dieser Umsetzungen.



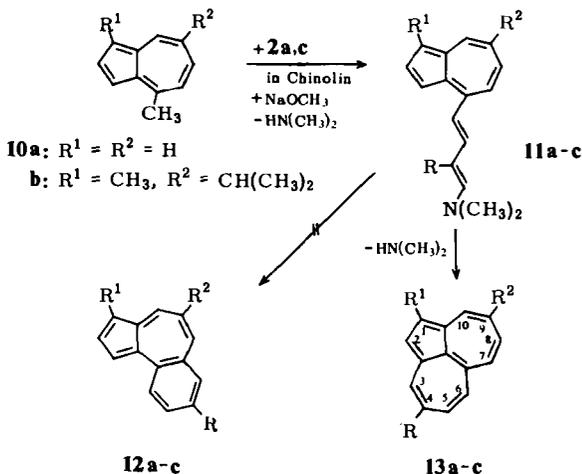
**7a:** R = H

**b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



### Benz[e]azulen — Cyclopenta[e,f]heptalen

Wie zu erwarten, kondensiert auch 4-Methylazulen (**10a**), ebenso 7-Isopropyl-1,4-dimethylazulen (Guiazulen) (**10b**) mit **2a** und **c** zu roten Azulen-dienaminen **11a–c**. Hier führt jedoch die Thermolyse ausschließlich zu den bereits von *Hafner*<sup>15)</sup> beschriebenen Cyclopenta[e,f]heptalenen **13a–c** und nicht zu Benz[e]azulen

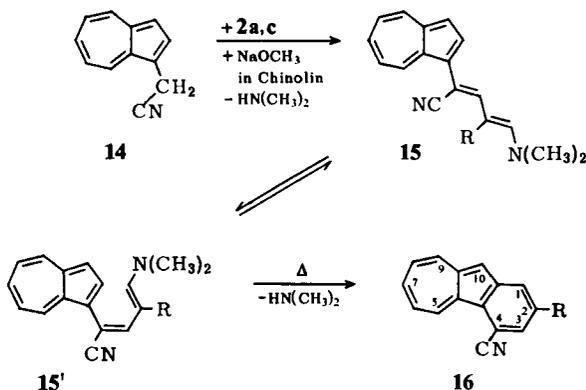


	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<b>13</b> Schmp.	% Ausb.
<b>a</b>	H	H	H	64-65 °C	16
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	87-88 °C	20
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	78-79 °C	62

**12a–c.** In **11** ist die Resonanz zwischen der Dimethylaminogruppe und dem Fulven-system so dominierend, daß es als „butadien-überbrücktes“ (Dimethylaminopentadienyliden)cyclopentadien einer *Ziegler-Hafner*-Azulensynthese<sup>4)</sup> einen 10 $\pi$ -Ring-schluß mit Eliminierung<sup>16)</sup> eingeht.

### Benz[*a*]azulene

Erst die Einführung von Akzeptorsubstituenten macht eine Methylgruppe in 1- bzw. 3-Stellung des Azulens kondensationsfähig. 1-Azulenacetonitril (**14**)<sup>17)</sup> kondensiert mit **2a** bzw. **c** zu grüngelben Azulen-dienaminen **15a,b**. Unter Dimethylamin-Abspaltung cyclisiert **15a** ab 200°C, **15b** schon ab 150°C zu den Benz[*a*]azulenen-4-carbonitrilen **16a,b**.



	R	<b>16</b> Schmp.	% Ausb.
<b>a</b>	H	87-88 °C	41
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	174-175 °C	79

### Azulen[1,2-*b*]pyridin

Die Anellierung eines Pyridinkernes an das Azulensystem gelingt durch die thermische Cyclisierung eines z. B. mit **15** heterologen „Azahexatriens“. Ähnlich, wie wir aus Anilinen Chinoline dargestellt haben<sup>1)</sup>, läßt sich das einfach zugängliche und relativ stabile 1-Amino-4,6,8-trimethylazulen (**17**)<sup>18)</sup> mit dem Dimethylsulfat-Addukt des 3-Dimethylamino-2-phenylacroleins (**18**)<sup>19,20)</sup> zum dunkelgrünen *N*-Azulenyl-

<sup>14)</sup> E. D. Bergmann und R. Ikan, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1482 (1956); Y. N. Porshnev, E. M. Tereshchenko, V. V. Titov und V. B. Mochalin, *Zh. Org. Khim.* **8**, 1942 (1972) [*C. A.* **78**, 15884a (1973)]; *Chem. Inform.* **1973**, 1–242.

<sup>15)</sup> K. Hafner und J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 37 (1959); K. Hafner, H. Pelster und J. Schneider, ebenda **650**, 62 (1961); K. Hafner und K. F. Bangert, ebenda **650**, 98 (1961); K. Hafner und R. Fleischer, *Angew. Chem.* **82**, 217 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 247 (1970).

<sup>16)</sup> K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* **28**, 168 (1971).

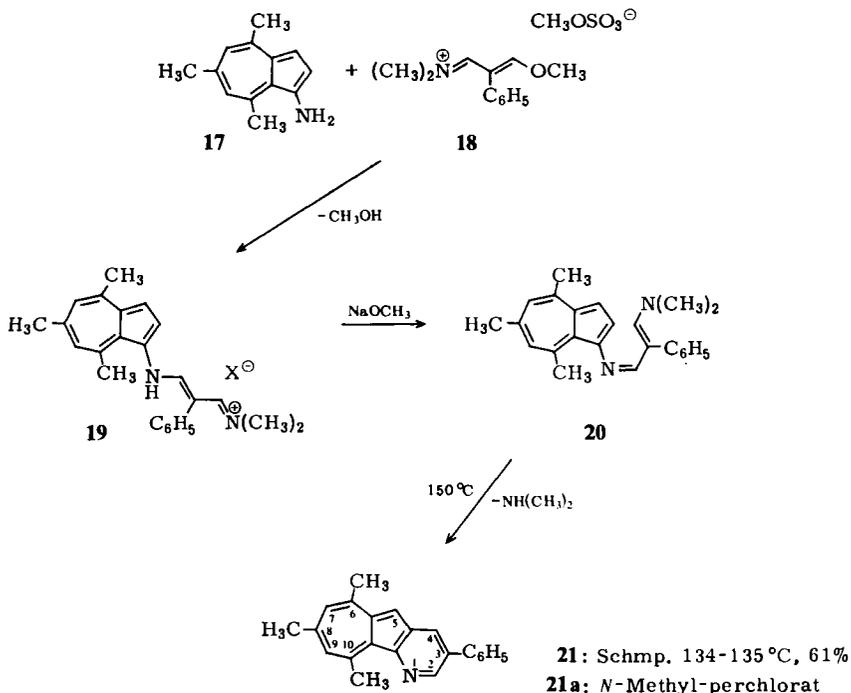
<sup>17)</sup> A. G. Anderson jr., R. G. Anderson und Th. S. Fujita, *J. Org. Chem.* **27**, 4535 (1962).

<sup>18)</sup> K. Hafner, A. Stephan und C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 42 (1961).

<sup>19)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger, P. Zeyfang und K. A. Hirsch, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968).

<sup>20)</sup> Z. Arnold und F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23**, 452 (1958); Z. Arnold, ebenda **26**, 2852 (1961).

trimethinium-Salz **19** umsetzen, das als schwerlösliches Perchlorat in 81 proz. Ausbeute isoliert wurde. Das aus **19** mit Natriummethylat freigesetzte, vinyloge Amidin **20** spaltet bereits bei 150°C Dimethylamin ab und cyclisiert ziemlich rasch zum 6,8,10-Trimethyl-3-phenylazuleno[1,2-*b*]pyridin (**21**), einer in Lösung blauviolett, aus Hexan in schwarzglänzenden Blättchen kristallisierenden Base, die durch Dimethylsulfat oder Methyljodid zum *N*-Methyl-Derivat quartärisiert wird.



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Benz[*f*]azulene **5a–e** zeigen erwartungsgemäß sehr linienreiche, komplexe Spektren. Eine Zuordnung aller Signale wäre nur durch eine detaillierte Berechnung möglich. Dennoch gelingt es auch ohne diesen Aufwand, strukturbeweisende Details den Spektren zu entnehmen. So findet sich in allen Spektren ein scharfes Singulett für 4-H bei  $\tau = 1.50\text{--}1.55$ . Bei den im Benzolring substituierten Vertretern **5b–e** ist die Überlagerung der Signale etwas verringert, und es kann die Lage des 9-H-Signals bei  $\tau = 2.76\text{--}2.79$  und des 10-H-Signals bei  $\tau = 2.15\text{--}2.19$  als Dublett mit  $J_{9,10} = 11.3\text{--}11.5$  Hz erkannt werden. Die Fünfring-Protonensignale, bei anderen Azulenen an ihrem charakteristischen A<sub>2</sub>B-Kopplungsbild leicht erkennbar, sind hier vollständig von Signalen des Benzolteils überlagert.

Noch komplexer ist das Spektrum des Benz[*a*]azulens. Eine Zuordnung der Signale eines 100 MHz-Spektrums ist kürzlich auf rechnerischem Weg vorgenommen worden<sup>21)</sup>. Durch die Wirkung der 4-CN-Gruppe wandert das 5-H-Signal in **16a** nach

<sup>21)</sup> D. J. Bertelli und P. Crews, *Tetrahedron* **26**, 4717 (1970).

tieferem Feld und erscheint als komplexes „Dublett“ mit Kopplungen höherer Ordnung bei  $\tau = 1.14$  mit  $J_{5,6} = 7.5$  Hz. Mit einiger Mühe kann auch das Fünfringproton 10-H bei  $\tau = 2.53$  erkannt werden.

Der hohe Substitutionsgrad im Azuleno[1,2-*b*]pyridin **21** führt zu einem stark vereinfachten Signalmuster. Bei niedrigem Feld erscheinen die Protonen des Pyridinringes, 2-H bei  $\tau = 0.98$  und 4-H bei  $\tau = 1.88$ , als Dubletts mit  $J_{2,4} = 2$  Hz, 5-H führt zu einem Singulett,  $\tau = 2.97$ , und bei hohem Feld finden sich die Signale von 7-H,  $\tau = 3.30$ , und 9-H,  $\tau = 3.20$ , als schmale Dubletts mit  $J_{7,9} = 1.0$  Hz.

### Elektronenspektren

Die drei isomeren Benzazulene wurden bereits früher nach der LCAO-MO-Methode in *Hückelscher* Näherung behandelt und die errechneten Elektronenübergänge mit den experimentell gefundenen Daten verglichen<sup>6)</sup>. Für Benz[*f*]azulen (**5a**) finden wir Lage und Extinktion der Maxima (Abb. 1) in guter Übereinstimmung mit den Autoren<sup>6)</sup> (dort wurde in Äthanol und *n*-Hexan gemessen), für das langwellige Maximum der  ${}^1L_b$ -Bande<sup>22)</sup> jedoch eine um den Faktor 1.4 höhere Extinktion.

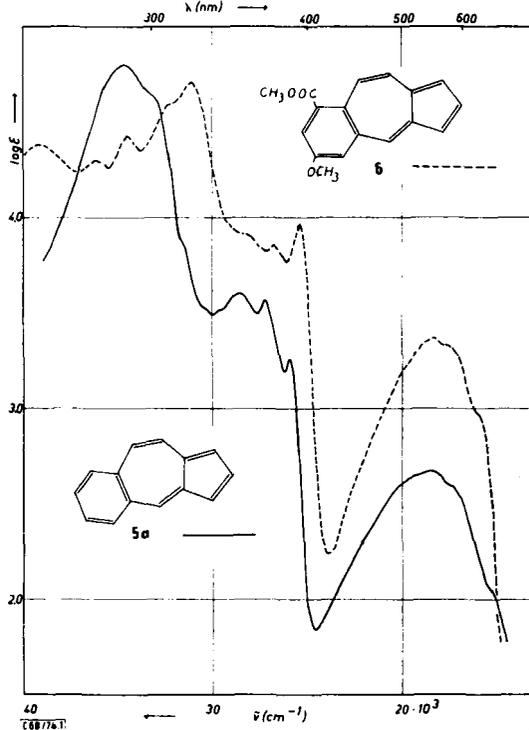


Abb. 1. Elektronenspektren von Benz[*f*]azulen (**5a**) und 6-Methoxybenz[*f*]azulen-8-carbonsäure-methylester (**6**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>22)</sup> Bezeichnung und Zuordnung der Übergänge: D. E. Mann, J. R. Platt und H. B. Klevens, J. Chem. Phys. 17, 481 (1949); H. B. Klevens und J. R. Platt, ebenda 17, 470, 742 (1949).

Die Substitution der 6-Stellung in **5a** durch den Äthyl- (**5b**), Benzyl- (**5d**) und Phenylrest (**5c**) hat nur geringen Einfluß auf Lage und Intensität der Hauptmaxima. Auffallend ist jedoch die Wirkung der 6-Methoxygruppe in **5e** auf das Spektrum. Die  ${}^1L_b$ -Bande wandert um ca. 15 nm nach längeren Wellen bei gleichzeitiger Extinktionszunahme um den Faktor 1.6. Noch ausgeprägter ist der Effekt nach Einführung der zusätzlichen Methoxycarbonylgruppe in 8-Stellung (**6**) (Abb. 1). Bei schwach angedeuteter Schwingungsstruktur erreicht hier die  ${}^1L_b$ -Bande die 5-fache Extinktion von **5a**. Auch die  ${}^1L_a$ -Bande zeigt (Maxima bei 356, 375 und 395 nm) eine kräftige Hyperchromie, während für die  ${}^1B_b$ -Bande eine bathochrome Verschiebung beobachtet wird.

Das Spektrum des Benz[*a*]azulen-4-carbonitrils (**16a**) besitzt  ${}^1L_b$ - und  ${}^1L_a$ -Banden mit ausgeprägter Schwingungsstruktur, die im Azuleno[1,2-*b*]pyridin **21** kaum angedeutet ist, in dessen *N*-Methyl-Salz **21a** wieder deutlich hervortritt. Gleichzeitig beobachtet man beim Wechsel von **21** zu **21a** eine kräftige, bathochrome Verschiebung aller Maxima, insbesondere aber eine Extinktionszunahme der  ${}^1L_b$ -Bande auf den doppelten Wert (Abb. 2).

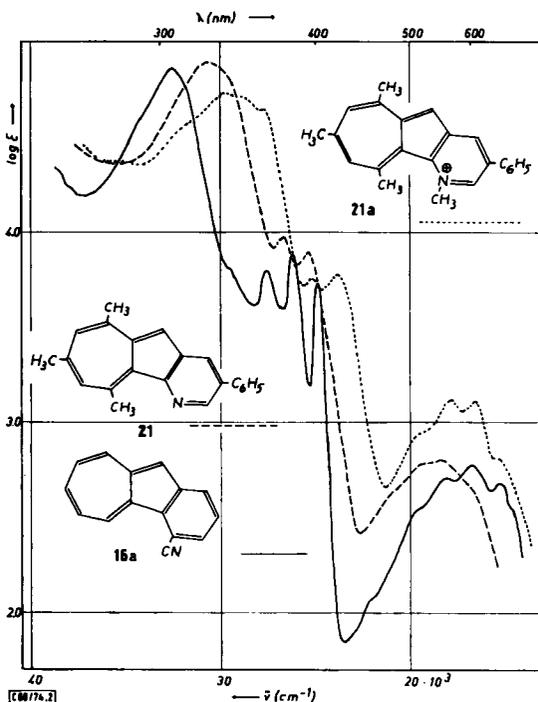


Abb. 2. Elektronenspektren von Benz[*a*]azulen-4-carbonitril (**16a**), 6,8,10-Trimethyl-3-phenylazuleno[1,2-*b*]pyridin (**21**) und dessen *N*-Methyl-perchlorat **21a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

In **21** und **21a** ist der elektronegative Pyridin-Stickstoff konjugativ mit der 1-Stellung des Trimethylazulensystems verknüpft. Für **21** und noch ausgeprägter für **21a** würde

man nach der *Plattnerschen Regel*<sup>23)</sup> eine hypsochrome Verschiebung der  ${}^1L_b$ -Bande erwarten. Allerdings ist **21** als Gesamtsystem zu betrachten und diese Regel hier nicht anwendbar. Dennoch absorbiert **21** tatsächlich erheblich kürzerwellig in der  ${}^1L_b$ -Bande als vergleichsweise 4,6,8-Trimethylazulen. Das spektroskopische Sonderverhalten von **21a** hat wohl seine Ursache in der räumlichen Pressung der beiden Methylgruppen in 1- und 10-Stellung. Für **16a** ist eine ähnliche, wenn auch viel schwächere sterische Wechselwirkung zwischen 5-H und der 4-Carbonitrilgruppe anzunehmen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für finanzielle Hilfe.

## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. UV-Spektren: Beckman DK-2;  ${}^1H$ -NMR-Spektren: Varian-60 bzw. Jeol-60-Gerät ( $CDCl_3$ , TMS innerer Standard).

### Polymethinium-Salze

(*3-Dimethylaminoallyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**2a**), (*3-Dimethylamino-2-phenylallyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**2c**) und (*3-Dimethylamino-2-methoxyallyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**2e**) wurden, wie früher beschrieben<sup>11)</sup>, dargestellt.

(*3-Äthyl-3-dimethylaminoallyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**2b**): In Abänderung zu l. c.<sup>24)</sup> trägt man in die kräftig gerührte, aus 29 g Dimethylformamid (DMF) und 27.6 ml  $POCl_3$  unter Kühlung bereitete Formylierungsmischung portionsweise 17.5 g Äthylmalonsäure ein (Molverhältnis DMF: $POCl_3$ :Malonsäure = 4:3:1.3), wobei sofort unter Aufschäumen und Erwärmung  $CO_2$  entwickelt wird. Man erhitzt die gelbliche Reaktionsmischung dann 2 h auf 80–90°C, zuletzt unter Wasserstrahlvak., zersetzt unter guter Kühlung mit 75 ml Äthanol und fügt 13 ml 70proz. Perchlorsäure in 25 ml Äthanol zu. Zugabe von Äther bis zur beginnenden Trübung und evtl. Anreiben führt zur kristallinen Abscheidung des Salzes. Man saugt ab, wäscht mit wenig eiskaltem Äthanol/Äther (1:1), zuletzt mit Äther und isoliert 27 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 96–98°C (aus Äthanol).

$[C_9H_{19}N_2]ClO_4$  (254.7) Ber. C 42.44 H 7.52 N 11.00 Gef. C 42.54 H 7.49 N 10.94

In gleicher Weise können auch andere Alkylmalonsäuren umgesetzt werden, z. B.:

(*2-Benzyl-3-dimethylaminoallyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**2d**): Wie vorstehend werden 33.5 g Benzylmalonsäure in das Formylierungsgemisch aus 37 g DMF und 36.8 ml  $POCl_3$  eingetragen und umgesetzt, beim Aufarbeiten werden 18 ml 70proz. Perchlorsäure in Äthanol zugefügt. Man isoliert 46 g (92%) farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 144.5–145°C (aus Äthanol).

$[C_{14}H_{21}N_2]ClO_4$  (316.8) Ber. C 52.90 H 6.83 N 8.89 Gef. C 52.89 H 6.78 N 9.01

(*5-Dimethylamino-3-methyl-2,4-pentadienyliden*)dimethylammonium-perchlorat wird aus 4-Picolin<sup>25)</sup> in 52proz. Ausb. erhalten. In gleicher Weise erhält man aus Pyridin (*5-Di-*

<sup>23)</sup> P. A. Plattner, Helv. Chim. Acta **24**, 283 E (1941); siehe auch: E. Heilbronner in Nonbenzenoid Aromatic Compounds, Herausgeber D. Ginsburg, S. 218–263, Interscience Publ., New York und London 1959.

<sup>24)</sup> J. Kucera und Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **32**, 3792 (1967).

<sup>25)</sup> G. Köbrich, Liebigs Ann. Chem. **648**, 114 (1961).

*methylamino-2,4-pentadienyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**7a**), leuchtend-gelbe breite Nadeln (80%) vom Schmp. 164–165°C (aus Äthanol/Äther).

[C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (252.7) Ber. C 42.78 H 6.78 N 11.09 Gef. C 42.91 H 6.88 N 11.05 und aus 4-Phenylpyridin<sup>26)</sup> (*5-Dimethylamino-3-phenyl-2,4-pentadienyliden*)dimethylammonium-perchlorat (**7b**), gelbe Nadeln (65%) vom Schmp. 169°C (aus Äthanol/Äther).

[C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (328.8) Ber. C 54.80 H 6.43 N 8.52 Gef. C 55.07 H 6.43 N 8.43

### Azulene

*Azulen*: Zur Suspension bzw. Lösung von 25.3 g **7a** in 200 ml wasserfreiem und sauerstofffreiem Pyridin unter Rein-N<sub>2</sub> (Hg-Ventil) gibt man 7.0 g frisch dest. Cyclopentadien und tropft 0.1 Äquivv. einer ca. 2.5–3.5 N Natriummethylatlösung in Methanol zu. Die sofort tiefdunkelrote Lösung wird 10 h bei 30–50°C, dann ca. 8 h unter Rückfluß gerührt. Die Hauptmenge des Pyridins destilliert man i. Vak. ab, wobei etwas übergehendes Azulen das Destillat tiefblau färbt. Zum Kolbenrückstand fügt man 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rührt gut durch und filtriert. Filter und unlösliche Rückstände werden gründlich mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Die vereinigten Filtrate schüttelt man zur Entfernung von Pyridin 2 mal mit 2 N HCl aus, wäscht mit Wasser, trocknet die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft i. Vak. ein. Das krist. Rohazulen wird in wenig Hexan aufgenommen und an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in Hexan chromatographiert. Aus den Eluaten gewinnt man 7.0 g (55%) reines Azulen vom Schmp. 97°C. Aus dem Pyridindestillat können nach Ansäuern und Ausschütteln weitere 0.5–0.7 g Azulen erhalten werden.

*6-Methylazulen (1)*: Wie vorstehend erhält man aus 26.7 g (*5-Dimethylamino-3-methyl-2,4-pentadienyliden*)dimethylammonium-perchlorat und 7.0 g Cyclopentadien in 200 ml Pyridin mit 0.1 Äquivv. NaOCH<sub>3</sub> nach Aufarbeiten und Chromatographie 12.6 g (89%) reines 6-Methylazulen vom Schmp. 82–83°C (nach Sublimation).

*1-Azulenacetonitril (14)*: In Abänderung der Vorschrift<sup>17)</sup> wurde das zur Darstellung von **14** benötigte (*1-Dimethylaminomethyl*)azulen wie folgt gewonnen: Zur Suspension von 8.1 g (*1-Dimethyliminomethyl*)azulen-perchlorat<sup>27)</sup> und 0.5 g Dimethylammonium-perchlorat in 100 ml Äthanol trägt man unter Rühren nach und nach 2.0 g feingepulvertes NaBH<sub>4</sub> ein, erwärmt dann noch 20 min auf 60°C und versetzt unter Kühlung (Vorsicht, Schäumen!) mit 30 ml 2 N HCl. Die rotviolette Lösung wird i. Vak. eingengt, der Rückstand mit 2 N NaOH alkalisiert und die freigesetzte Base mit Äther extrahiert. Nach Chromatographie der über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrockneten Lösung an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, bas.) erhält man 5.2 g (98%) der Base als blaues, zersetzliches Öl. Die Methylierung zum 1-(Trimethylammoniomethyl)-azulen-jodid (96%) und Umsetzung zu **14** (82%) erfolgte nach l. c.<sup>17)</sup>.

*Benz[f]azulen (5a)*: Zur Lösung von 1.42 g (10 mmol) **1** und 2.83 g (12.5 mmol) **2a** in 75 ml Chinolin fügt man 12.5 mÄquivv. einer ca. 3 N NaOCH<sub>3</sub>-Lösung in Methanol. Unter einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom, den man zur Ermittlung von abgespaltenem Dimethylamin (DMA) durch 0.1 N HCl (Indikator: Bromkresolgrün/Neutralrot) leitet, rührt man 3–4 h bei 60–70°C, wobei prakt. 10 mmol DMA entwickelt werden (Kondensation zu **3a**). Eine weitere DMA-Abspaltung aus der jetzt tiefvioletten Reaktionslösung findet merklich erst ab 180°C statt. Die Freisetzung von nochmals 10 mmol DMA verläuft innerhalb von 12 h beim Erhitzen auf 200–210°C (Ölbadtemp.). Nach dieser Thermolyse wird das Chinolin

<sup>26)</sup> C. J. Schmidle und R. C. Mansfield, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1702 (1956).

<sup>27)</sup> Durch Formylierung von Azulen mit DMF-POCl<sub>3</sub> in 90proz. Ausb.; C. Jutz, Chem. Ber. **97**, 2050 (1964).

aus der graubraunen Reaktionsmischung i. Vak. weitgehend abdestilliert, wobei nichtumgesetztes **1** z. T. übergeht. Der dunkle Kolbenrückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, von Ungelöstem filtriert, Filter und Rückstand werden gründlich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und die vereinigten Filtrate zur Grobreinigung über eine 20 cm lange Säule von Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) laufend gelassen. Das Eluat schüttelt man 2 mal mit 2 N HCl aus — hier kann gelegentlich eine sehr störende Emulsionsbildung auftreten —, wäscht mit Wasser, trocknet über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dampft i. Vak. ein. Zur Reinigung wird an Aluminiumoxid, je einmal (Akt.-St. III und II, neutral) in Benzol und Benzol/Hexan (1:1) chromatographiert. Neben sehr wenig **1** erhält man 1.32 g **5a** (74%) in dunkelblauen Blättchen vom Schmp. 159.5–161°C aus Hexan (Lit.: 163°C<sup>8)</sup>; 159°C<sup>7b)</sup>).

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 288 nm (4.80), 302 (4.54), 317 (sh, 3.85), 351 (3.60), 369 (3.57), 388 (3.26), 547 (2.66), 597 (sh, 2.51), 657 (sh, 2.02). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 1.50 (4-H, s); 2.15 (10-H, d,  $J_{9,10}$  = 11.3 Hz); 2.79 (9-H, d); 1.93–2.85 (stark überlagert m, 7H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  (178.3) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.42 H 5.46

In gleicher Weise wurden die folgenden Azulene dargestellt. Molare Mengen, Dauer und Temperatur der Kondensation und des Ringschlusses sind kurz aufgeführt:

**6-Äthylbenz[f]azulen (5b)**: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 1.59 g (6.25 mmol) **2b** mit 6.25 mÄquivv.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung nach 6 h bei 60°C und 14 h bei 180–185°C, Chromatographie in Hexan liefert 0.49 g **1** zurück (31proz. Umsatz) und 0.31 g (97%) **5b** in blauen Schuppen vom Schmp. 91°C aus Hexan.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 291 nm (4.96), 304 (sh, 4.71), 333 (3.67), 350 (3.75), 361 (3.73), 366 (3.69), 385 (3.32), 529 (sh, 2.71), 550 (2.73), 592 (sh, 2.61), 657 (sh, 2.13). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 1.54 (4-H, s); 2.19 (10-H, d,  $J_{9,10}$  = 11.3 Hz); 2.79 (9-H, d); 2.13–2.20, 2.40–2.60, 2.75 (m, stark überlagert, 6H); 7.20 ( $\text{CH}_2$ , q,  $J$  = 7.5 Hz); 8.68 ( $\text{CH}_3$ , t).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$  (206.3) Ber. C 93.15 H 6.84 Gef. C 93.39 H 6.72

**6-Phenylbenz[f]azulen (5c)**: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 1.52 g (5.0 mmol) **2c** mit 5.0 mÄquivv.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung nach 6 h bei 60°C und 14 h bei 180°C. Nach Chromatographie in Hexan/Äther (1:1) gewinnt man 0.30 g **1** zurück (58proz. Umsatz) und erhält 0.52 g (71%) **5c**, dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 146–147°C aus Hexan.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 296 nm (4.94), 367 (3.82), 381 (3.87), 554 (2.71), 600 (sh, 2.60), 662 (sh, 2.20).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$  (254.3) Ber. C 94.46 H 5.54 Gef. C 94.38 H 5.51

**6-Benzylbenz[f]azulen (5d)**: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 1.98 g (6.25 mmol) **2d** mit 6.25 mÄquivv.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung nach 6 h bei 60°C und 20 h bei 180–190°C. Nach Chromatographie in Hexan gewinnt man 0.47 g **1** zurück (34proz. Umsatz) und 0.36 g (79%) **5d** in blauen Nadeln vom Schmp. 96–97°C aus Hexan.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 292 nm (4.89), 352 (3.72), 354 (3.70), 368 (3.65), 386 (3.32), 521 (sh, 2.65), 548 (2.68), 594 (sh, 2.54), 660 (sh, 1.98). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 1.53 (4-H, s); 2.16 (10-H, d,  $J_{9,10}$  = 11.5 Hz); 2.78 (9-H, d); überlagert: 2.68 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , m); 2.12 bis 2.20, 2.35–2.65, 2.74–2.81 (m, 6H); 5.87 ( $\text{CH}_2$ , s).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}$  (268.3) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 94.11 H 6.14

**6-Methoxybenz[f]azulen (5e)**: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 1.6 g (6.25 mmol) **2e** mit 6.25 mÄquivv.  $\text{NaOCH}_3$ -Lösung nach 9 h bei 60°C und 20 h bei 190–200°C. Nach Chro-

matographie in Hexan/Äther (4:1) und Hexan erhält man 0.27 g **1** zurück (62proz. Umsatz) und isoliert 0.44 g (68%) **5e**, violettblaue Nadeln vom Schmp. 94–95°C aus Hexan.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 284 nm (4.84), 293 (4.91), 349 (3.72), 364 (3.63), 383 (3.13), 560 (2.86), 606 (sh, 2.75), 682 (sh, 2.32). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.55 (4-H, s); 2.21 (10-H, d, J<sub>9,10</sub> = 11.3 Hz); 2.76 (9-H, d); überlagert: 2.26, 2.34–2.63, 2.70–2.83 (m, 6 H); 6.10 (OCH<sub>3</sub>, s).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O (208.3) Ber. C 86.49 H 5.81 Gef. C 86.48 H 5.75

*6-Methoxybenz[f]azulen-8-carbonsäure-methylester (6)*: Aus 1.0 g (5.0 mmol) 6-Azulen-essigsäure-methylester<sup>10)</sup> und 1.28 g **2e** mit 5 mÄquivv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung nach 2 h bei 50°C und 2 h bei 180°C (unvollständige DMA-Entwicklung). Mehrmalige Chromatographie ergibt neben Zersetzungsprodukten, **1** und 6-Azulenessigsäure-methylester 0.24 g (18%) **6**, violettblaue Nadeln vom Schmp. 107–108°C aus Hexan.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 256 nm (4.39), 278 (4.30), 290 (4.43), 313 (sh, 4.61), 323 (4.71), 356 (sh, 3.91), 375 (3.85), 395 (3.97), 544 (3.37), 575 (3.34), 632 (2.96).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.52 H 5.16

*6-Phenylazulen (9a)*: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 2.53 g (10 mmol) **7a** mit 10 mÄquivv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung nach 15 h bei 50°C, 3 h bei 110°C und 3 h bei 200°C und Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in Benzol. 0.61 g (60%) blaue, glänzende Blättchen vom Schmp. 158–159°C (Lit.<sup>14)</sup> 150°C) aus Äthanol oder Hexan.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> (204.3) Ber. C 94.07 H 5.92 Gef. C 94.30 H 5.75

*6-(4-Biphenyl)azulen (9b)*: Aus 0.71 g (5.0 mmol) **1** und 1.64 g (5.0 mmol) **7b** mit 5 mÄquivv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung nach 12 h bei 50°C und 8 h bei 150°C, Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in viel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> liefert 0.1 g **1** zurück (86proz. Umsatz) und ergibt 0.68 g (57%) **9b** in blauen, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 261°C (sublimierbar) aus Äthanol.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub> (280.4) Ber. C 94.25 H 5.75 Gef. C 94.15 H 5.67

*Benz[a]azulen*: 1.20 g (10 mmol) frisch dest. Inden und 2.53 g (10 mmol) **7a** in 75 ml Chinolin werden mit 10 mÄquivv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung unter einem N<sub>2</sub>-Strom 7 h auf 50°C und 48 h auf 210–220°C erhitzt (unvollständige DMA-Entwicklung). Dann wird wie üblich aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in Hexan erhält man neben viel unlöslichen, schwarzen Polymeren 0.14 g (8%) des Benz[a]azulens in grünblau-glänzenden Blättchen vom Schmp. 184.5–185.5°C aus Hexan (Mol.-Masse: *m/e* = 178).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (178.3) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.47 H 5.53

*Trinitrobenzolat*: Schmp. 152–153°C aus Äthanol.

*Benz[a]azulen-4-carbonitril (16a)*: Aus 0.84 g (5.0 mmol) **14**<sup>17)</sup> und 1.14 g (5.0 mmol) **2a** in 50 ml Chinolin mit 5 mÄquivv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung 4 h bei 50°C und 24 h bei 200–210°C. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, neutral) in Hexan/Äther (3:1) erhält man 0.28 g **14** zurück (67proz. Umsatz) und isoliert 0.28 g **16a** (41%) in blaugrünen Blättchen vom Schmp. 87–88°C aus Hexan (sublimierbar).

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 308 nm (4.86), 342 (3.78), 362 (3.80), 381 (3.89), 402 (3.74), 555 (2.71), 596 (2.78), 655 (2.69). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.14 (5-H, m, J<sub>5,6</sub> = 7.5 Hz); 2.53 (10-H, „s“); 2.10–3.52 (m, 7H).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>N (203.3) Ber. C 88.64 H 4.47 N 6.89 Gef. C 88.37 H 4.53 N 6.88

**2-Phenylbenz[a]azulen-4-carbonitril (16b):** 0.84 g (5.0 mmol) **14**<sup>17</sup> und 1.52 g (5.0 mmol) **2c** werden mit 5 mÄquiv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung 3 h bei 50°C und 18 h bei 150°C umgesetzt. Zweimalige Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. II, neutral) in Benzol und Heißeextraktion aus CCl<sub>4</sub> ergibt 1.10 g (79%) blaugrüne, feine Nadeln vom Schmp. 174–175°C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 325 nm (4.89), 377 (3.82), 398 (3.78), 418 (3.33), 562 (2.64), 600 (2.73), 656 (2.65).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>N (279.3) Ber. C 90.30 H 4.70 N 5.00 Gef. C 90.05 H 4.87 N 4.98.

**Cyclopenta[e,f]heptalen (13a):** Aus 0.71 g (5.0 mmol) **10a**, 1.14 g (5.0 mmol) **2a** mit 5 mÄquiv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung in Chinolin, 12 h bei 40°C, 48 h bei 190°C (sehr unvollständige DMA-Entwicklung), gewinnt man nach Chromatographie in Hexan 0.26 g **10a** zurück und isoliert neben viel Zersetzungsprodukten 0.09 g (ca. 16%, bez. auf den Umsatz) **13a** als rotviolettes Kristallpulver vom Schmp. 64–65°C aus Hexan.

Mol.-Masse: *m/e* = 178, ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> 178.3. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 249 nm (4.70), 258 (4.68), 276 (4.38), 284 (4.24), 317 (3.82), 372 (4.10), 391 (4.21) (> 650 nm nicht gemessen).

**4-Phenylcyclopenta[e,f]heptalen (13b):** Aus 0.71 g (5.0 mmol) **10a** und 1.52 g (5.0 mmol) **2c** mit 5.0 mÄquiv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung in Chinolin gewinnt man nach 12 h bei 40°C, 48 h bei 190°C und nach Chromatographie in Hexan 0.25 g **10a** zurück (65proz. Umsatz) und erhält 0.16 g (20%) **13b**, braunviolettes Kristallpulver vom Schmp. 87–88°C aus Hexan.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 262 nm (4.66), 282 (4.49), 408 (4.41) (> 650 nm nicht gemessen).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub> (254.3) Ber. C 94.47 H 5.53 Gef. C 94.28 H 5.72

**9-Isopropyl-1-methyl-4-phenylcyclopenta[e,f]heptalen (13c):** 1.98 g (10 mmol) **10b** und 3.5 g (11.5 mmol) **2c** in Chinolin ergeben mit 11.5 mÄquiv. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung nach 5 h bei 60°C, 24 h bei 180°C und nach Chromatographie an Aluminiumoxid und Silicagel in Hexan 1.07 g **10b** zurück (46proz. Umsatz) und 0.89 g (62%) **13c**, braunviolette Kristalle vom Schmp. 78–79°C aus Hexan.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 266 nm (4.76), 285 (sh, 4.53), 412 (4.46), (> 650 nm nicht gemessen).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub> (310.5) Ber. C 92.85 H 7.15 Gef. C 92.61 H 7.24

**Dimethyl(2-phenyl-3-(4,6,8-trimethyl-1-azulenylamino)allyliden)ammonium-perchlorat (19):** Zu 1.25 g (6.7 mmol) **17** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fügt man die Lösung von 2.14 g (7.1 mmol) (3-Methoxy-2-phenylallyliden)dimethylammonium-methylsulfat (**18**) (Addukt aus äquimol. Mengen 3-Dimethylamino-2-phenylacrolein und Dimethylsulfat) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und engt i. Vak. ein. Die Lösung des zurückbleibenden, schwarzgrünen Sirups in 10 ml Methanol wird mit 3 g NaClO<sub>4</sub> in 25 ml Wasser versetzt. Der ausgefallene, feinkristalline Brei ergibt nach Absaugen und Waschen mit NaClO<sub>4</sub>-haltigem Wasser 2.38 g (81%) dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 179–181°C (Zers.) aus Acetonitril/Äther.

[C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (442.9) Ber. C 65.08 H 6.14 N 6.32 Gef. C 64.92 H 6.17 N 6.46

**6,8,10-Trimethyl-3-phenylazuleno[1,2-b]pyridin (21):** Zur Suspension aus 2.20 g **19** in 30 ml Diäthylenglycol tropft man unter Rühren 5.1 mÄquiv. einer ca. 3 N methanol. NaOCH<sub>3</sub>-Lösung und erhitzt unter einem schwachen N<sub>2</sub>-Strom 2 h auf 150°C. Das erkalte Gemisch wird mit 100 ml Wasser versetzt und die Mischung 4mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. III, basisch) einmal in Benzol, dann in Äther/Benzol (2:1) liefert ein violettes Eluat, aus dem 0.9 g (61%) schwarze, glänzende Blättchen vom Schmp. 134–135°C (aus Hexan) erhalten werden.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 327 nm (4.88), 374 (3.97), 395 (3.89), 546 (2.79). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 0.98 (2-H, d,  $J_{2,4}$  = 2 Hz); 1.88 (4-H, d); 2.20–2.86 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, m); 2.97 (5-H, s); 3.20 (9-H, d,  $J_{7,9}$  = 1.0 Hz); 3.30 (7-H, d); 6.57 (CH<sub>3</sub>, s); 7.46 (CH<sub>3</sub>, s); 7.66 (CH<sub>3</sub>, s).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N (297.4) Ber. C 88.85 H 6.44 N 4.71 Gef. C 89.06 H 6.57 N 4.94

*1,6,8,10-Tetramethyl-3-phenylazuleno[1,2-b]pyridinium-perchlorat (21a)*: Aus einer Probe von **21** erhält man durch Erwärmen mit etwas Dimethylsulfat einen Sirup, der, in wenig Methanol aufgenommen, mit wäßr. NaClO<sub>4</sub>-Lösung versetzt wird. Das ausgefallene kristalline Perchlorat wird abgesaugt und aus Acetonitril/Äther umkristallisiert; feine, grünschwarze Nadeln vom Zers.-P. > 200°C.

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 335 nm (4.71), 361 (4.64), 396 (3.75), 420 (3.77), 559 (3.11), 600 (3.10), 650 (sh, 2.80).

[C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N]ClO<sub>4</sub> (411.9) Ber. C 67.07 H 5.38 N 3.40 Gef. C 67.11 H 5.41 N 3.51

[68/74]