

Neuartige 2,6-disubstituierte Azulene

Dietmar Balschukat und Eckehard V. Dehmlow*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstraße 25, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 31. Januar 1986

Ausgehend von 6-Brom-2-methoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**1**) werden Methoden zur Einführung unterschiedlicher Reste in 2- und 6-Position entwickelt. 2-Substitution gelingt durch Grignard-Reaktion oder Austausch der Alkoxygruppe sowie durch Aldol-Kondensation von 2-Methylverbindungen, während 6-Substitution durch nucleophilen Austausch und durch Homo- und Kreuz-Aromaten-Kupplungen erfolgt. Anschließende Dealkoxycarbonylierung erbringt Azulene **20** mit freien 1,3-Stellungen. Die Biazulene **9a–c** und **20l**, **20m**, die Styryl- und Bis(styryl)azulene **15–18** und **20i–k** sowie der Azulendialdehyd **19** sind Verbindungen, die bisher schwierig oder nicht zugänglich waren.

Novel 2,6-Disubstituted Azulenes

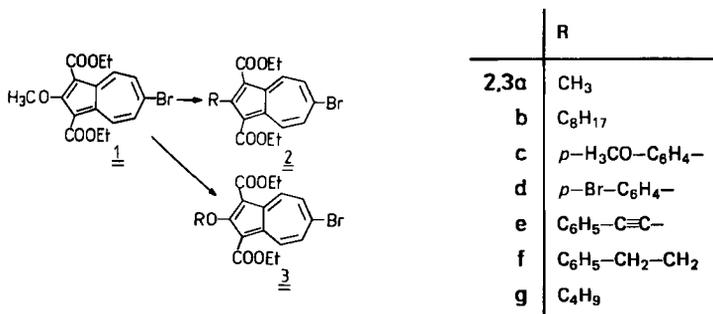
Methods are described to introduce varying residues into 2- and 6-positions of azulene, starting from diethyl 6-bromo-2-methoxy-1,3-azulenedicarboxylate (**1**). 2-Substitution is achieved by Grignard reaction or exchange of the alkoxy group and by aldol condensation of 2-methyl compounds whereas 6-substitution is conducted by nucleophilic displacement and by homo- and hetero-aromatic coupling. Consecutive dealkoxycarbonylation yields azulenes **20** with free 1,3-positions. Biazulenes **9a–c** and **20l**, **20m**, styryl- and bis(styryl)-azulenes **15–18** and **20i–k**, and finally the azulenedialdehyde **19** are novel compounds which were difficult to prepare or were inaccessible so far.

Die Chemie der Azulene ist in den letzten Jahrzehnten stark entwickelt worden¹⁾. Dennoch sind bestimmte Substitutionsmuster noch schwer zugänglich. In einer früheren Arbeit haben wir Azulene mit je einem Halogenatom am Fünf- und Siebenring durch Pyrolyse tricyclischer Verbindungen erhalten und bezüglich ihres Reaktionsverhaltens charakterisiert²⁾. Die uns besonders interessierenden „symmetrischen“ 2,6-Derivate waren auf diese Weise nur in geringer Menge und begrenzter Auswahl an Substituenten zu gewinnen. Deshalb haben wir andere Synthesewege entwickelt, über die hier berichtet wird. Ausgangspunkt war der literaturbekannte³⁾ 6-Brom-2-methoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**1**), der in 6 Stufen aus Cyclopentadien über Tropolon und 2-Hydroxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester darstellbar ist.

Substitutionen in 2-Stellung

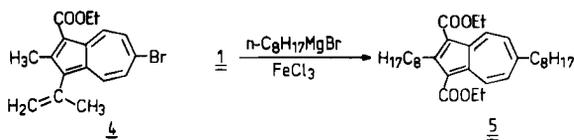
Es ist bekannt, daß man die **1** analoge Verbindung ohne Bromsubstituenten mit Grignard-Reagenzien in 2-Alkyl/Aryl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester

umwandeln kann, jedoch tritt sehr leicht Addition eines weiteren RMgX -Moleküls am Siebenring ein⁴⁻⁶.



Im vorliegenden Fall entstanden die Verbindungen **2** in unterschiedlichen Ausbeuten, wobei es essentiell war, unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten. Andernfalls wurden mit den Alkylmagnesiumhalogeniden 2-Alkoxy-6-brom-1,3-azulencarbonsäure-diethylester **3** als Nebenprodukte in wechselnder Menge erhalten, z. B. 20% **3f** neben 32% **2f** und 30% **3b** neben 21% **2b**. Aryl-Grignardverbindungen ergaben in Gegenwart von Luft vermehrte Bildung der **1** entsprechenden 2-Hydroxyverbindungen. Umsetzung von **1** mit *n*-Butoxymagnesiumbromid lieferte 63% **3g**, während mit Phenoxy-magnesiumiodid quantitativ die genannte 2-Hydroxyverbindung erhalten wurde.

Alle hier beobachteten Reaktionen laufen also über 1,4-Additionen an das konjugierte System. Ein direkter Angriff an den Estergruppen ist allenfalls als Folgeprozeß möglich: Nur im Falle des CH_3MgX wurden neben 63% **2a** 0.5% einer nicht rein erhaltenen Fraktion gewonnen, die auf Grund ihrer spektroskopischen Daten **4** enthalten mußte. Weder das 6-ständige Brom in **1** noch die 6-Alkoxygruppe in 6-Ethoxy-2-methyl-1,3-azulencarbonsäure-diethylester (**6b**) reagierten unter den üblichen Bedingungen mit Grignard-Reagenzien. Additionen im Siebenring wurden ebenfalls nicht beobachtet. Jedoch wurde aus **1** in Gegenwart von FeCl_3 und 6 Äquivalenten Octylmagnesiumbromid eine mäßige Ausbeute an **5** erhalten.

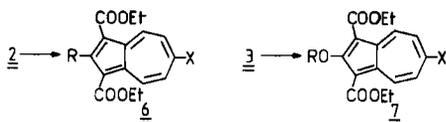


Einfache Substitutionen in 6-Stellung

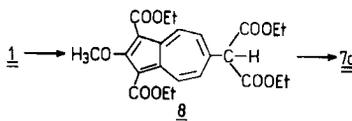
Die Bromatome der Verbindungen **2** und **3** konnten durch verschiedene Nucleophile leicht ausgetauscht werden, wodurch die Verbindungstypen **6** und **7** zugänglich wurden. Derartige Substitutionen sind literaturbekannt⁷⁻⁹.

Die Einführung der Nitrilgruppen erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen mit CuCN/CuI in DMF¹⁰. Unter sehr viel mildereren Bedingungen gelangen die übrigen

Substitutionen. Bei Umsetzungen der Verbindungen **2** mit Malonat oder Cyanacetat in NaOEt/HOEt und anschließender Säurebehandlung war eine direkte Isolierung von **6e–f** möglich. Eine zusätzliche Besonderheit wurde bei der analogen Reaktion von **1** zu **7c** gefunden: Hier war neben der erwähnten Esterspaltung noch Austausch der 2-Methoxygruppe gegen die 2-Ethoxygruppe aufgetreten. In einem Kontrollversuch wurde deshalb **1** mit Diethylmalonat/NaH in Dioxan umgesetzt. Jetzt entstand wie erwartet **8**. Dieses ging beim Erwärmen mit NaOEt/HOEt unter Alkoxyaustausch und Dealkoxycarbonylierung in **7c** über, wobei Diethylcarbonat gebildet wurde.



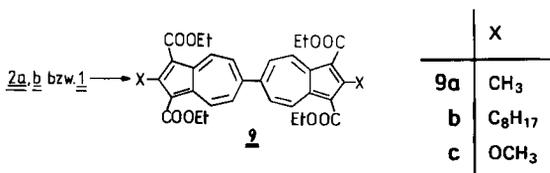
	R	X		R	X		R	X
6a	C ₈ H ₁₇	CN	6e	CH ₃	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	7a	C ₈ H ₁₇	CN
b	CH ₃	OC ₂ H ₅	f	C ₈ H ₁₇	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	b	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
c	C ₈ H ₁₇	OC ₂ H ₅	g	C ₈ H ₁₇	CH ₂ CN	c	C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
d	<i>p</i> -H ₃ COC ₆ H ₄	OC ₂ H ₅						



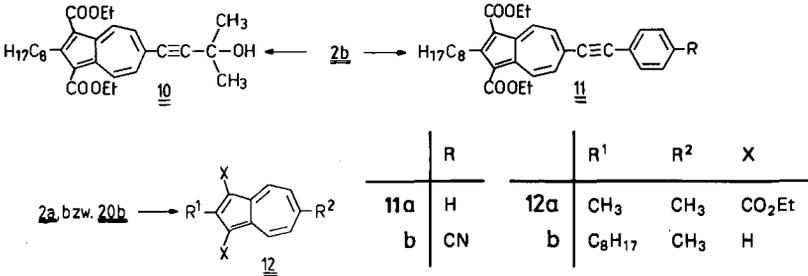
Homo- und Kreuz-Kupplungsreaktionen in 6-Position

Biazulene sind in letzter Zeit intensiv bearbeitet worden^{11–13}. Wir haben den Zugang zu diesen Systemen von unseren Zwischenprodukten aus untersucht. Dazu wurden zwei moderne Varianten der Nickel-katalysierten Kupplung angewandt: Die eine Methode arbeitet mit katalytischen Mengen an NiCl₂(PBU₃)₂. Aus diesem wird mit molaren Mengen Zink immer wieder kupplungsfähiges Ni(0) erzeugt¹⁴. Aus **2a** und **2b** entstanden die Verbindungen **9a, b** in 38 bzw. 42% Ausbeute. Mit **1** wurde hier nur Zersetzung beobachtet.

Bereitete man jedoch eine molare Menge Ni(PPh₃)₄ in situ (aus NiCl₂·6H₂O und Triphenylphosphan) in DMF¹⁵, so wurde **9c** aus **1** in 13% Ausbeute zugänglich.

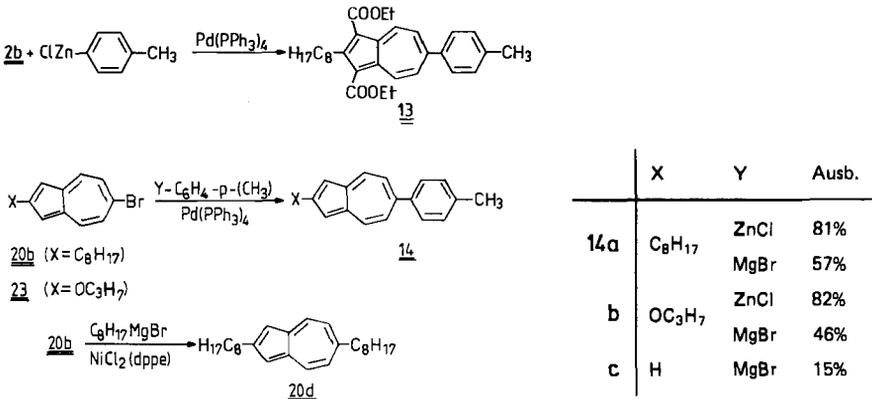


6-Alkynylazulene ließen sich durch Anwendung einer von Rossi und Mitarbeitern entwickelten Methode der Kreuz-Kupplung¹⁶⁾ mit 2-Methyl-3-butin-2-ol in Gegenwart von CuI und Pd(PPh₃)₄ sowie 5.5 N Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid (als Phasentransfer-Katalysator) gewinnen. Aus **2b** wurden 79% **10** gebildet, in dem die Endgruppe unter alkalischen Bedingungen leicht als Aceton absplittbar ist. Dementsprechend wurde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brombenzol oder *p*-Brombenzonitril statt **10** **11a** bzw. **11b** erhalten.



Wie bereits erwähnt gelang es nicht ohne weiteres, Substitution in 6-Stellung zu erreichen. Dies war jedoch mit Lithium-dimethylcuprat möglich. Aus **2a** oder **20b** entstanden **12a** und **12b**.

Die Ausweitung auf andere Reste erschien wenig attraktiv, weshalb Palladium- und Nickel-katalysierte Kreuz-Kupplungen mit Zink- und Magnesiumorganischen Verbindungen weiter erkundet wurden. **2b** sowie auch die Verbindungen **20b** und **23** wurden in Gegenwart von Pd(PPh₃)₄ mit *p*-Tolylderivaten zu **14a, b** gekuppelt, wobei die zinkorganischen Verbindungen bessere Ausbeuten lieferten.

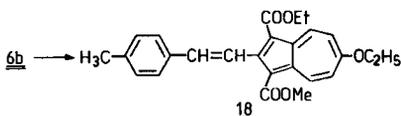
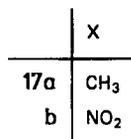
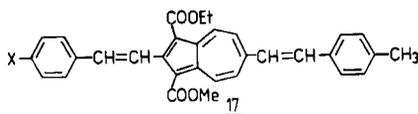
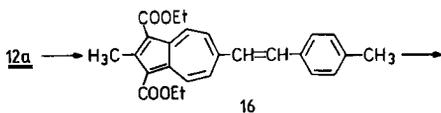
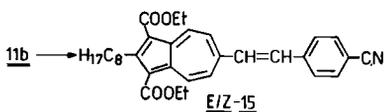


Die Befunde mit den Verbindungen **14a, b** zeigen, daß die Kupplung nicht an die Aktivierung im Fünfring gebunden ist. Umsetzung von **23** lieferte neben 46% **14b** noch 15% eines in 2-Stellung reduzierten Körpers, des 6-(*p*-Tolyl)azulens (**14c**). Pd-katalysierte Umsetzungen von Alkyl-Grignardverbindungen mißlingen.

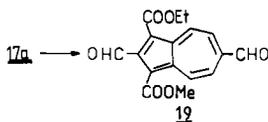
Hier half jedoch die Verwendung des Nickelchlorid-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-Komplexes¹⁷⁾, es wurde **20d** aus **20b** in 91% Ausbeute dargestellt.

Styryl- und Bis(styryl)azulene

Bei der katalytischen Hydrierung von **11b** mit dem Wilkinson-Katalysator in Toluol (40°C, 2 bar) entstanden die *E/Z*-Isomeren von **15** in 54 bzw. 23% Ausbeute.



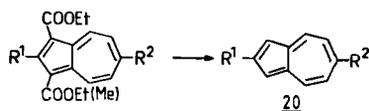
Die Aldolkondensation von **12a** mit *p*-Tolylaldehyd erfolgte zunächst an der 6-Methylgruppe, die stärker aktiviert ist (vgl. ähnliche Reaktionen^{18–20)}). Es entstand *E*-**16**. Unter drastischen Bedingungen mit überschüssigem Tolylaldehyd wurde (nach Diazomethan-Veresterung) auch *E,E*-**17a** isoliert. Ursprünglich entstand die **17a** entsprechende Monosäure. Aus Untersuchungen von *Morita* und Mitarbeitern¹⁸⁾ an einem ähnlichen System ist bekannt, daß das im Zuge der Aldolkondensation gebildete Benzylat-Anion als Nachbargruppe das Ethylat von der 1-Esterguppe verdrängt. Isoliertes **16** konnte z. B. mit *p*-Nitrobenzaldehyd in ein Azulen mit unterschiedlichen Styrylresten (**17b**) umgewandelt werden. Die Methylgruppe von 6-Ethoxy-2-methyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**6b**) ist gegenüber denen der vorangehend betrachteten Verbindungen deutlich weniger reaktiv. Selbst unter drastischen Bedingungen wurden nur 32% des Kondensationsproduktes **18** erhalten.

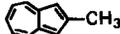
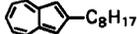


Lemieux-Johnson-Oxidation von **17a** mit $\text{NaIO}_4/\text{OsO}_4$ in wäßrigem Dioxan lieferte den Dialdehyd **19** in 78% Ausbeute. Versuche zur Verseifung und Decarboxylierung dieser Verbindung versagten sowohl im sauren wie im basischen Milieu.

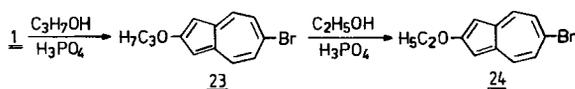
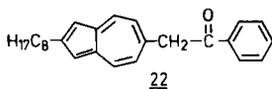
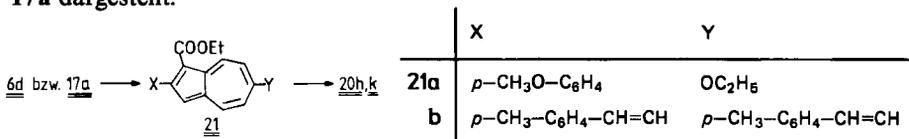
Entfernung der Estergruppen

Bei der Mehrzahl der dargestellten Verbindungen ließen sich die Estergruppen verseifen und decarboxylieren. Dazu wurden Alkali-unempfindliche Verbindungen normal basisch verseift und dann entweder bei direkter Sublimation oder durch Erhitzen in 80proz. Phosphorsäure decarboxyliert. Andere Verbindungen wurden durch Behandeln bei 130°C in 100proz. Phosphorsäure²¹ dealkoxycarbonyliert. So wurden die Verbindungen **20** zugänglich.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
20a	CH ₃	Br	20h	<i>p</i> -H ₃ CO-C ₆ H ₄	OC ₂ H ₅
b	C ₈ H ₁₇	Br	i	CH ₃	CH=CH-C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)
c	C ₈ H ₁₇	OC ₂ H ₅	j	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH=CH	OC ₂ H ₅
d	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	k	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH=CH	CH=CH-C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4)
e	C ₈ H ₁₇	CN	l	CH ₃	
f	C ₈ H ₁₇	CH ₂ CO ₂ Et	m	C ₈ H ₁₇	
g	C ₈ H ₁₇	CH ₂ CN	n	C ₈ H ₁₇	C≡C-C ₆ H ₅

Ein erkennbarer Trend ist, daß bei konjugierten Azulenen, z. B. 2- oder 6-Phenylazulenen, die erste Alkoxy-carbonylgruppe viel leichter als die zweite abgespalten wird, so daß prinzipiell die Möglichkeit der selektiven Abspaltung nur einer Gruppe besteht. Als Beispiel wurden die Verbindungen **21a, b** aus **6d** bzw. **17a** dargestellt.



Bei der sauren Spaltung von **11a** trat Hydratisierung der Dreifachbindung zu **22** ein. Die Struktur von **22** folgt aus NMR-Daten und insbesondere dem Elektronenspektrum im sichtbaren Bereich. Für eine Verbindung, die in 6-Position eine Ketogruppe besitzt, würde man eine bathochrome Verschiebung in bezug auf Azulen erwarten. Da hier eine hypsochrome Verschiebung um 20 nm beobachtet wird, ist die Zuordnung **22** zwangsläufig.

Besonderheiten traten gelegentlich auch insofern auf, als ein Austausch der ursprünglichen Alkoxygruppe in 2-Stellung gegen Ethoxy (aus der abgespaltenen Esterfunktion) beobachtet wurde. Ein ähnlicher Fall ist literaturbekannt²². Zur Klärung der Frage, auf welcher(n) Stufe(n) ein solcher Austausch möglich ist, wurde **1** zunächst mit konz. Phosphorsäure und 1-Propanol in **23** übergeführt (86% Ausbeute). Anschließend ähnliche Behandlung in Gegenwart von Ethanol lieferte 75% **24**.

Die vorliegende Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* sowie durch großzügige Chemikalienspenden der Fa. *E. Merck AG*, Darmstadt, gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Mit den Geräten Varian EM 360, Bruker WP 80 oder Bruker AM 300 in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard. — UV/Vis-Spektren: In CH₂Cl₂. Diese sowie die Analysendaten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mit dem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

Allgemeine Vorschrift zu Grignard-Umsetzungen von 1: Zu einer Lösung von 30 mmol **1**⁹ in 250 ml absol. THF wurden unter Rühren und N₂ ca. 45 mmol der etherischen Grignardlösung innerhalb von 15 min getropft. Es wurde 10 min nachgerührt, dann mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt, mit 500 ml Wasser verdünnt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel entfernt und entweder direkt kristallisiert oder an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether (40–60°C), 2:1, chromatographiert. Erhalten wurden:

6-Brom-2-methyl-1,3-azulencarbonsäure-diethylester (2a): Aus **1** und CH₃MgI, rote Kristalle aus EtOH, Schmp. 152.5–153.5°C, Ausb. 63%. — ¹H-NMR: δ = 9.03 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 4.47 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.93 (s, 3H), 1.47 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

6-Brom-2-methyl-3-(1-methylvinyl)-1-azulencarbonsäure-ethylester (4): Als Vorfraktion der Chromatographie von **2a**, braune Nadeln aus Petrolether, Schmp. 112–114°C, Ausb. 0.5%. — MS (CI): 333/335 (M + H)⁺. — ¹H-NMR: δ = 9.15 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 8.02 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J* = 10.8 Hz, 2 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 10.7 Hz, 2 Hz, 1H), 5.55 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.95 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.45 (q, *J* = 1 Hz, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 1.46 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). — Nur spektroskopisch charakterisiert.

6-Brom-2-octyl-1,3-azulencarbonsäure-diethylester (2b): Rote Blättchen, Schmp. 81–82°C aus EtOH, Ausb. 66%. — ¹H-NMR: δ = 9.23 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H), 4.47 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 3.36 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.46 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.8–2.0 (m, 15H).

6-Brom-2-octoxy-1,3-azulencarbonsäure-diethylester (3b): Als weitere Chromatographiefraktion bei **2b**, wenn in Gegenwart von Luft gearbeitet wurde. Orangefarbene Nadeln aus EtOH, Schmp. 86–87.5°C, Ausb. 30% (neben 21% **2b**). — ¹H-NMR: δ = 9.15 (dd, *J* = 11.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 4.46 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 4.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 0.88–2.0 (m, 21H).

Tab. 1. Analysendaten

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	N	Verb.	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	C	H	N
2a	$C_{17}H_{17}BrO_4$ (365.2)	55.91 55.80	4.69 4.73			14a	$C_{25}H_{30}$ (330.5)	90.85 90.97	9.15 9.31		
2b	$C_{24}H_{31}BrO_4$ (463.4)	62.20 62.19	6.74 6.64			14b	$C_{20}H_{20}O$ (276.4)	86.92 87.12	7.29 7.55		
2c	$C_{23}H_{21}BrO_5$ (457.3)	60.41 60.30	4.63 4.63			E-15	$C_{33}H_{37}NO_4$ (511.7)	77.47 77.10	7.29 7.54	2.74 2.61	
2d	$C_{22}H_{18}Br_2O_4$ (506.2)	52.20 52.40	3.58 3.62			Z-15	$C_{33}H_{37}NO_4$ (511.7)	77.47 77.57	7.29 7.54	2.74 2.66	
2e	$C_{24}H_{19}BrO_4$ (451.3)	63.87 63.50	4.24 4.26			16	$C_{26}H_{26}O_4$ (402.5)	77.59 77.35	6.51 6.76		
2f	$C_{24}H_{23}BrO_4$ (455.4)	63.31 63.70	5.09 5.12			17a	$C_{31}H_{30}O_4$ (490.6)	80.79 80.60	6.16 6.45		
3b	$C_{24}H_{31}BrO_5$ (479.4)	60.13 59.90	6.52 6.41			17b	$C_{32}H_{27}NO_6$ (521.6)	73.69 73.75	5.22 5.70	2.69 2.65	
3f	$C_{24}H_{23}BrO_5$ (471.4)	61.16 60.93	4.92 4.97			18	$C_{26}H_{26}O_5$ (418.5)	74.62 74.75	6.26 6.46		
3g	$C_{20}H_{23}BrO_5$ (423.3)	56.75 57.10	5.48 5.46			19	$C_{17}H_{14}O_6$ (314.3)	64.97 64.80	4.49 4.54		
5	$C_{32}H_{48}O_4$ (496.7)	77.38 77.32	9.74 9.59			20a	$C_{11}H_9Br$ (221.1)	59.76 59.90	4.10 4.06		
6a	$C_{25}H_{31}NO_4$ (409.5)	73.32 73.70	7.63 7.59	3.42 3.60		20b	$C_{18}H_{21}Br$ (284.4)	67.71 67.70	7.26 7.22		
6b	$C_{19}H_{22}O_5$ (330.4)	69.07 68.92	6.71 6.96			20c	$C_{20}H_{28}O$ (284.4)	84.45 84.35	9.92 9.79		
6c	$C_{26}H_{36}O_5$ (428.6)	72.87 72.59	8.47 8.64			20d	$C_{26}H_{40}$ (352.6)	88.57 88.84	11.43 11.14		
6d	$C_{25}H_{26}O_6$ (422.5)	71.07 70.80	6.20 6.18			20e	$C_{19}H_{23}N$ (265.4)	85.99 85.90	8.73 8.67	5.28 5.40	
6e	$C_{21}H_{24}O_6$ (372.4)	67.73 67.46	6.50 6.37			20f	$C_{22}H_{30}O_2$ (326.5)	80.93 80.76	9.26 9.61		
6f	$C_{28}H_{38}O_6$ (470.6)	71.46 71.80	8.14 8.07			20g	$C_{20}H_{25}N$ (279.4)	85.97 85.71	9.02 9.12	5.01 4.65	
6g	$C_{26}H_{33}NO_4$ (423.6)	73.73 73.63	7.85 7.83	3.31 3.48		20h	$C_{19}H_{18}O_2$ (278.4)	81.99 82.10	6.52 6.63		
7a	$C_{25}H_{31}NO_5$ (425.5)	70.57 70.36	7.34 7.65	3.29 3.15		20i	$C_{20}H_{18}$ (258.3)	92.98 93.10	7.02 7.13		
9a	$C_{34}H_{34}O_8$ (570.6)	71.56 71.10	6.01 6.33			20j	$C_{21}H_{20}O$ (288.4)	87.46 87.75	6.99 7.22		
9b	$C_{40}H_{62}O_8$ (767.0)	75.16 74.72	8.15 8.22			20k	$C_{28}H_{24}$ (360.5)	93.29 93.33	6.71 6.55		
9c	$C_{34}H_{34}O_{10}$ (602.6)	67.76 67.51	5.69 6.10			20l	(nur spektroskopisch charakterisiert)				
10	$C_{29}H_{38}O_5$ (466.6)	74.65 74.88	8.21 8.48			20m	(nur spektroskopisch charakterisiert)				
11a	$C_{32}H_{36}O_4$ (484.6)	79.31 78.90	7.49 7.44			20n	$C_{26}H_{28}$ (340.5)	91.71 91.66	8.29 8.71		
11b	$C_{33}H_{35}NO_4$ (509.6)	77.77 78.20	6.92 6.93	2.75 2.50		21a	$C_{22}H_{22}O_4$ (350.4)	75.41 75.50	6.33 6.29		
12a	$C_{18}H_{20}O_4$ (300.4)	71.98 72.13	6.71 6.81			21b	$C_{31}H_{28}O_2$ (432.6)	86.08 85.81	6.52 6.72		
12b	(nur spektroskopisch charakterisiert)					22	$C_{26}H_{30}O$ (358.5)	87.10 87.10	8.43 8.70		
13	$C_{31}H_{38}O_4$ (474.7)	78.47 78.78	8.07 8.30			23	$C_{13}H_{13}BrO$ (265.2)	58.89 59.00	4.94 5.03		
						24	(nur spektroskopisch charakterisiert)				

Tab. 2. UV/Vis-Daten in CH₂Cl₂

Verb.	λ_{\max} (lg ϵ)
2a	507 (2.57), 380.5 (3.57), 361.5 (3.90), 353.5 (3.90), 316.7 (4.85), 270 (4.26), 236.5 (4.46)
2b	508 (2.58), 380.5 (3.44), 363.5 (3.95), 318.5 (4.85), 270.5 (4.23), 236.5 (4.48)
2c	517 (2.68), 400 (3.80), 341.5 (4.43), 307 (4.67), 270.5 (4.31), 237.5 (4.43)
2d	515.2 (2.73), 315.5 (4.77), 271.5 (4.27), 234.5 (4.51)
2e	545 (2.83), 420 (4.34), 344 (4.72), 329.5 (4.78), 233.5 (4.33)
2f	508 (2.61), 381 (3.51), 364.5 (4.08), 319.5 (4.89), 270 (4.40), 234.5 (4.81)
3b	477 (2.51), 363.5 (3.90), 351.5 (3.91), 319 (4.82), 267 (4.18), 236.5 (4.41)
3f	479 (2.53), 363.5 (3.93), 352.0 (3.93), 318.5 (4.84), 267 (4.22), 236.5 (4.45)
3g	477.5 (2.49), 363.5 (3.90), 352.5 (3.91), 318.5 (4.81), 266.5 (4.19), 239 (4.29)
4	550.5 (2.55), 390.5 (3.42), 396.5 (3.75), 356 (3.74), 316.5 (4.77), 310.5 (4.72)
5	487.5 (2.75), 376 (3.73), 351 (4.00), 314.5 (4.81), 305 (4.69), 275.5 (4.34), 236.5 (4.48)
6a	566 (2.47), 366.5 (3.93), 316.5 (4.96), 308.5 (4.88), 245.5 (4.68)
6b	453.5 (2.91), 364.5 (4.01), 323 (4.73), 276.5 (4.29), 231 (4.36)
6c	453.5 (2.90), 365.5 (4.06), 324 (4.82), 275.5 (4.31)
6d	455.5 (2.99), 366 (4.14), 323 (4.72), 275.5 (4.33)
6e	500.5 (2.63), 376.5 (3.75), 348 (3.88), 312 (4.77), 272 (4.32), 238.5 (4.47)
6f	501 (2.65), 376.5 (3.74), 350.5 (3.94), 314 (4.82), 237.5 (4.51)
6g	507.5 (2.57), 379 (3.74), 350 (3.88), 312.5 (4.83), 270 (4.30), 239 (4.51)
7a	526 (2.30), 395.5 (4.07), 379 (4.22), 318 (5.14), 246.5 (4.76)
7b	435.5 (3.02), 365 (4.08), 323.5 (4.81), 273 (4.35), 230 (4.37)
9a	512 (3.09), 398.5 (4.36), 375.5 (4.72), 342.5 (4.92), 231.5 (5.31)
9b	523.5 (3.12), 378 (4.76), 343 (4.94), 244 (4.73)
9c	491 (3.17), 405.5 (4.46), 344 (4.95), 246.5 (4.74)
10	528.5 (2.66), 372 (4.25), 328.5 (4.93), 268.5 (4.14), 231.5 (4.36)
11a	532 (2.77), 399.5 (4.55), 368.5 (4.51), 347.5 (4.77), 242.5 (4.53)
11b	540.5 (2.74), 400 (4.60), 372 (4.52), 344 (4.84), 234.5 (4.42)
12a	487 (2.68), 376 (3.75), 348 (3.88), 313 (4.77), 274.5 (4.38), 234.5 (4.48)
12b	582.5 (2.38), 551 (2.43), 364.5 (3.18), 364.5 (3.18), 351 (3.70), 335 (3.59), 307 (3.76), 290.5 (4.91), 281 (4.81), 233.5 (4.16)
13	504 (2.79), 363 (4.31), 332.5 (4.80), 269 (4.18), 238.5 (4.50)
14a	603.5 (2.43), 569 (2.49), 378 (4.11), 304 (4.84), 238.5 (4.19)
14b	521.5 (2.36), 391 (4.23), 377 (4.06), 300.5 (4.86), 237.5 (4.12)
14c	689.5 (1.97), 624.5 (2.45), 580.5 (2.54), 372.5 (3.95), 357 (3.82), 306.5 (4.73), 241 (4.16)
E-15	539.5 (3.04), 414 (4.70), 399.5 (4.78), 352.5 (4.97), 245.5 (4.67)
Z-15	528.5 (2.55), 400 (4.11), 368 (4.28), 338 (4.55), 273.5 (4.29), 268 (4.29), 237 (4.43)
16	517.5 (3.00), 408.5 (4.62), 357.5 (4.66), 246 (4.56)
17a	453.5 (4.71), 354.5 (4.66), 231.5 (4.52)
17b	447.5 (4.77), 352.5 (4.64), 260.5 (4.34)
18	411 (4.32), 342.5 (4.79)
19	581.5 (2.80), 352 (3.96), 316 (4.72), 278 (4.17), 249.5 (4.39)
20a	666.5 (1.88), 604.5 (2.34), 565.5 (2.42), 369.5 (3.40), 354 (3.72), 338.5 (3.59), 311.5 (3.73), 291.5 (4.95), 282 (4.86)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb.	λ_{\max} (lg ϵ)
20b	668.5 (1.91), 605.5 (2.35), 565.5 (2.43), 370.5 (3.59), 354.5 (3.79), 339.5 (3.66), 312 (3.78), 293.5 (5.01), 283.5 (4.91), 235.5 (4.09)
20c	514.5 (2.33), 376.5 (3.74), 358.5 (3.70), 346.5 (3.62), 297.5 (4.90), 290 (4.84)
20d	618 (2.20), 579.5 (2.39), 552 (2.44), 365 (3.37), 350.5 (3.74), 336 (3.63), 291 (4.94), 282.5 (4.84), 231 (4.16)
20e	745.5 (1.99), 670.5 (2.44), 616.5 (2.52), 418.5 (1.66), 375 (3.93), 357.5 (3.84), 341.5 (3.58), 290 (5.02), 282 (4.87)
20f	663.5 (1.94), 597.5 (2.39), 561.5 (2.45), 364.5 (3.22), 351 (3.74), 335 (3.62), 306 (3.76), 290.5 (4.95), 280.5 (4.85), 238.5 (4.13)
20g	658.5 (1.93), 601 (2.36), 564.5 (2.43), 365 (3.02), 351 (3.71), 335.5 (3.58), 307.5 (3.71), 289.5 (4.99), 280 (4.88), 239.5 (4.25)
20h	520.5 (2.54), 415.5 (4.33), 396 (4.29), 316.5 (4.87), 309 (4.80), 235.5 (4.08)
20i	593.5 (2.59), 507 (2.35), 400 (4.52), 323 (4.66), 264.5 (3.93)
20j	525.5 (2.70), 438 (4.46), 414.5 (4.53), 324.5 (4.89)
20k	608.5 (2.92), 575.5 (2.93), 461.5 (4.76), 327.5 (4.74), 245.5 (4.18)
20l	578 (2.78), 393 (4.28), 315.7 (5.09), 252.5 (4.39)
20m	581 (2.80), 394.5 (4.39), 317 (5.21), 253.5 (4.46)
20n	647.5 (2.48), 600.5 (2.57), 395 (4.60), 379 (4.40), 301.5 (4.80)
21a	491 (2.91), 399.5 (4.08), 328 (4.78), 262.5 (4.04)
21b	575.5 (3.31), 461.5 (4.74), 349.5 (4.66), 253.5 (4.20)
22	598.5 (2.40), 560 (2.47), 402 (2.03), 352 (3.79), 336.5 (3.74), 290.5 (4.99), 281 (4.88), 239 (4.43)
23	604 (1.70), 555.5 (2.19), 519 (2.31), 385 (4.04), 367 (3.95), 327.5 (3.87), 295 (5.04), 285.5 (4.90)
24	518.5 (2.25), 385 (4.00), 367 (3.92), 351.5 (3.69), 327.5 (3.85), 295 (4.98), 285.5 (4.84)

6-Brom-2-(p-methoxyphenyl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (2c): Rote Kristalle aus EtOH, Schmp. 175–175.5°C, Ausb. 40%. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.23 (dd, J = 11.3 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.98 (dd, J = 11.3 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.24 (ddd, J = 8.7 Hz, 2.5 Hz, 2.2 Hz, 2H), 6.92 (ddd, J = 8.7 Hz, 2.5 Hz, 2.2 Hz, 2H), 4.15 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 3.87 (s, 3H), 1.09 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

6-Brom-2-(p-bromphenyl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (2d): Rote Nadeln aus EtOH, Schmp. 168–170°C, Ausb. 38%. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.35 (d, J = 11.3, 2H), 8.03 (d, J = 11.3 Hz, 2H), 7.53 (ddd, J = 8.7 Hz, 2.2 Hz, 2 Hz, 2H), 7.16 (ddd, J = 8.7 Hz, 2.2 Hz, 2 Hz, 2H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 0.98 (t, J = 7.1 Hz, 6H).

6-Brom-2-(phenylethynyl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (2e): Rotbraune Kristalle aus EtOH, Schmp. 165.5–167°C, Ausb. 42%. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.36 (d, J = 10.5 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 10.5 Hz, 2H), 7.4–7.7 (m, 5H), 4.52 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 1.45 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

6-Brom-2-phenethyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (2f): Rote Nadeln aus EtOH, Schmp. 109–110°C, Ausb. 32%. — $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.19 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.28 (m, 5H), 4.52 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 4.41 (q, J = 7.2 Hz, 4H), 3.20 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.40 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

6-Brom-2-phenethoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (3f): Orange Kristalle aus EtOH als 2. Fraktion der Chromatographie von **2f**, Schmp. 105–105.5°C, Ausb. 20%. — $^1\text{H-NMR}$:

NMR: $\delta = 9.00$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.15 (m, 5H), 4.42 (m, 6H), 3.18 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1.35 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

6-Brom-2-butoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (3g): Aus **1** und C_4H_9OMgI , orange Nadeln aus EtOH, Schmp. 100–101°C, Ausb. 63%. — 1H -NMR: $\delta = 9.15$ (dd, $J = 11.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.94 (dd, $J = 11.4$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 4.45 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.32 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.3–1.8 (m, 4H), 1.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 0.98 (t, 3H).

2,6-Dioctyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (5): Aus 6.6 mmol **1** und 1.32 mmol $FeCl_3$ in trockenem THF durch Umsetzung mit 39.6 mmol $C_8H_{17}MgBr$ in Ether bei 0°C. Orange Blättchen aus EtOH, Schmp. 59–60°C, Ausb. 17%. — 1H -NMR: $\delta = 9.42$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 4.46 (q, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.46 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 2.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 0.9–1.9 (m, 36H).

6-Cyan-2-n-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (6a): Durch 3stdg. Erhitzen von 5.4 mmol **2b** mit 9.1 mmol CuCN und 0.91 mmol CuI in 50 ml DMF auf 140°C. Verdünnen mit Toluol, Extrahieren mit konz. NaCN-Lösung, Waschen mit Wasser und Eindampfen i. Vak. lieferte blaue Nadeln (aus EtOH), Schmp. 135–136°C, Ausb. 68%. — 1H -NMR: $\delta = 9.33$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 4.45 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.45 (t, $J = 7$ Hz, 2H), 1.33 (m, 21H).

6-Cyan-2-octoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (7a): Analog **6a**. Violette Blättchen, Schmp. 96–97°C, Ausb. 51%. — 1H -NMR: $\delta = 9.28$ (dd, $J = 9.9$ Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.79 (dd, 2H), 4.46 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.41 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 0.8–2.0 (m, 21H).

2,6-Diethoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (7b): Durch Erwärmen von 2 mmol **1** mit 10 ml 1 M $NaOC_2H_5$ in HOC_2H_5 für 1 h. Gelbe Nadeln, Schmp. 146.5–148°C (Lit.-Schmp.²³⁾ 148–149°C), Ausb. 85%. — 1H -NMR: $\delta = 9.45$ (ddd, $J = 11.7$ Hz, 1.5 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.27 (ddd, $J = 11.7$ Hz, 1.5 Hz, 1.4 Hz, 2H), 4.44 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.29 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 4.23 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 1.51 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.49 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 1.45 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H).

6-Ethoxy-2-methyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (6b): Analog **7b** aus **2a**, braune Kristalle, Schmp. 128–129°C, Ausb. 76%. — 1H -NMR: $\delta = 9.35$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.15 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 4.45 (q, $J = 7$ Hz, 4H), 4.13 (q, $J = 7$ Hz, 2H), 2.95 (s, 3H), 1.47 (t, $J = 7$ Hz, 6H).

6-Ethoxy-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (6c): Analog **7b** aus **2b**, orangegelbe Nadeln, Schmp. 73°C, Ausb. 79%. — 1H -NMR: $\delta = 9.42$ (ddd, $J = 11.6$ Hz, 1.3 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.22 (ddd, $J = 11.6$ Hz, 1.3 Hz, 1.2 Hz, 2H), 4.45 (q, 4H), 4.25 (q, 2H), 3.40 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 2H).

6-Ethoxy-2-(p-methoxyphenyl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (6d): Analog **7b** aus **2c**, braune Kristalle, Schmp. 108–110°C, Ausb. 83%. — 1H -NMR: $\delta = 9.44$ (ddd, $J = 11.6$ Hz, 1.4 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.27 (ddd, 2H), 7.24 (ddd, $J = 9$ Hz, 2.5 Hz, 2.4 Hz, 2H), 7.07 (ddd, $J = 9$ Hz, 2.5 Hz, 2.4 Hz, 2H), 4.27 (q, 2H), 4.10 (q, 4H), 3.86 (s, 3H), 1.53 (t, $J = 7$ Hz, 3H), 0.99 (t, 6H).

Allgemeine Vorschrift zu den Umsetzungen mit Malonat: Zu einer Suspension von 1 mmol Azulen in 3 ml absol. Ethanol wurde eine Lösung des Malonats (aus 5 mmol Malonester, 2 mmol Natrium und 3 ml EtOH) getropft. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, in Wasser gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert, mit CH_2Cl_2 extrahiert und eingengt. Der überschüssige Malonester wurde i. Vak. im Kugelrohr entfernt und der Rückstand 4 h lang in einem Gemisch aus 10 ml EtOH, 2.5 ml Wasser und 1.5 ml konz. H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

6-Ethoxycarbonylmethyl-2-methyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**6e**): Aus **2a**, rot-violette Kristalle aus Ether/Petrolether (1:3), Schmp. 112–114°C, Ausb. 70%. — ¹H-NMR: δ = 9.30 (d, *J* = 10.6 Hz, 2H), 7.49 (d, 2H), 4.40 (q, 4H), 4.13 (q, 2H), 3.80 (s, 2H), 2.98 (s, 3H), 1.45 (t, 6H), 1.23 (t, 3H).

6-Ethoxycarbonylmethyl-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**6f**): Aus **2b**, rote Kristalle aus Ether/Petrolether (1:3), Schmp. 79–80°C, Ausb. 74%. — ¹H-NMR: δ = 9.27 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 7.46 (d, 2H), 4.43 (q, 4H), 4.13 (q, 2H), 3.83 (s, 2H), 3.45 (t, 2H), 0.8–2 (m, 24H).

6-Cyanmethyl-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**6g**): Analog **6e** aus **2b** und Ethylcyanacetat, rote Blättchen, Schmp. 127.5–128°C, Ausb. 88%. — ¹H-NMR: δ = 9.25 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.42 (d, 2H), 4.40 (q, 4H), 3.93 (s, 2H), 3.42 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 21H).

2-Ethoxy-6-ethoxycarbonylmethyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**7c**). — a) Analog **6e** aus **1**: Rosa Kristalle, Schmp. 109–111°C, Ausb. 57%. — ¹H-NMR: δ = 9.45 (dd, *J* = 10 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.64 (dd, 2H), 4.45 (q, 4H), 4.35 (q, 2H), 4.17 (q, 2H), 3.88 (s, 2H), 1.50 (t, 3H), 1.46 (t, 6H), 1.25 (t, 3H). — b) Aus **8** mit NaOEt/HOEt: Ausb. 91%.

6-[Bis(ethoxycarbonyl)methyl]-2-methoxy-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**8**): Aus **1** mit Diethylmalonat/NaH in Dioxan, rosa Kristalle, Schmp. 68–70°C, Ausb. 66%. — ¹H-NMR: δ = 9.43 (dd, *J* = 10 Hz, 1.3 Hz, 2H), 7.74 (dd, 2H), 4.82 (s, 1H), 4.46 (q, 4H), 4.24 (m, 4H), 4.17 (s, 3H), 1.46 (t, 6H), 1.27 (t, 6H).

2,2'-Dimethyl-6,6'-biazulen-1,1',3,3'-tetracarbonsäure-tetraethylester (**9a**): Aus 2 mmol **2a**, 2 mmol Zn-Pulver, 0.1 mmol NiCl₂(PBU₃)₂, 4.46 mmol KI durch Erwärmen in 4.5 ml HMPTA auf 45°C für 6 h unter N₂. Es wurde mit verd. Salzsäure verdünnt, ausgeethert, mit 20proz. NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ lieferte 38% schwarze Kristalle, Schmp. 188–190°C, 38%. — ¹H-NMR: δ = 9.59 (d, *J* = 11.3 Hz, 4H), 7.87 (d, *J* = 11.3 Hz, 4H), 4.51 (q, 8H), 3.08 (s, 6H), 1.49 (t, 12H).

2,2'-Dioctyl-6,6'-biazulen-1,1',3,3'-tetracarbonsäure-tetraethylester (**9b**): Analog **9a** aus **2b**, rotviolette Nadeln, Schmp. 117–118°C, Ausb. 42%. — ¹H-NMR: δ = 9.59 (dd, *J* = 11.6 Hz, 1.6 Hz, 4H), 7.86 (dd, 4H), 4.51 (t, 8H), 3.64 (t, 4H), 0.8–2.0 (m, 42H).

2,2'-Dimethoxy-6,6'-biazulen-1,1',3,3'-tetracarbonsäure-tetraethylester (**9c**): Zu einer Lösung von 3.91 mmol NiCl₂·6H₂O und 15.25 mmol PPh₃ in 20 ml DMF wurden unter N₂ 4 mmol Zn-Pulver gegeben, und es wurde 1 h bei 45°C gerührt, wobei sich braunes Ni-(PPh₃)₄ abschied. Nach Zusatz von 3.91 mmol **1** wurde 4 h unter N₂ bei 45°C gerührt. Es wurde mit 10 ml verd. Salzsäure zersetzt und zweimal mit Ether extrahiert. Nach Waschen mit 20proz. NaCl-Lösung wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit CH₂Cl₂/CH₃OH (96:4) zweifach chromatographiert. Rote Blättchen, Schmp. 176–178°C, wurden in 13% Ausb. erhalten. — ¹H-NMR: δ = 9.53 (dd, *J* = 10 Hz, 1.1 Hz, 4H), 7.89 (dd, 4H), 4.50 (q, 8H), 4.21 (s, 6H), 1.48 (t, 12H).

6-(3-Hydroxy-3-methyl-1-butinyl)-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (**10**): 2 mmol **2b** und 2 mmol 2-Methyl-3-butin-2-ol in 1.5 ml Benzol wurden unter N₂ mit einem Gemisch aus 0.1 mmol CuI, 0.08 mmol Pd(PPh₃)₄ und 0.055 mmol Benzyltriethylammoniumchlorid 5 min gerührt, dann wurde mit 1.5 ml 5.5 N NaOH versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mit 5 ml konz. NH₄Cl-Lösung versetzt, 1 h gerührt, und es wurde zweimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknung mit Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Ausb. 79% roter Nadeln aus Petrolether, Schmp. 98.5–100°C. — ¹H-NMR: δ = 9.36 (dd,

$J = 10$ Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.69 (dd, 2H), 4.47 (q, 4H), 3.58 (t, 2H), 2.12 (s, 1H), 1.67 (s, 6H), 1.46 (t, 6H), 0.8–1.6 (m, 15H).

2-Octyl-6-(phenylethynyl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (11a): Analog **10**, aber nach NaOH-Zugabe wurde nur 1 h gerührt, dann mit 2 mmol Brombenzol in 1.5 ml Benzol versetzt und danach 20 h unter Rühren auf 70°C erhitzt. Die Aufarbeitung wie bei **10** wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Petrolether (1:1) abgeschlossen. Braune Kristalle aus EtOH, Schmp. 97–98°C, Ausb. 42%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.22$ (d, $J = 10.6$ Hz, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.20 (m, 5H), 4.40 (q, 4H), 3.40 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 21H).

6-(p-Cyanphenylethynyl)-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (11b): Analog **11a**, braune Kristalle aus Ethanol, Schmp. 148–149°C, Ausb. 40%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.42$ (dd, $J = 10.2$ Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.81 (dd, 2H), 7.69 (s, 4H), 4.48 (q, 4H), 3.53 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 21H).

2,6-Dimethyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (12a): Durch Zutropfen einer Lösung von 27.4 mmol **2a** in 250 ml absol. THF zu einer Lösung von $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ (bereitet aus 36.4 mmol CuI in 150 ml Ether, das unter N_2 bei 0°C mit 80 mmol LiCH_3 in Ether umgesetzt wurde). Nach 15 min bei 0°C wurde mit 50 ml konz. Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Es wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, zur Trockne eingedampft und an Kieselgel chromatographiert. 65% Ausb. an orangefarbenen Kristallen aus EtOH, Schmp. 102–104°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.20$ (d, $J = 10.6$ Hz, 2H), 7.40 (d, 2H), 4.41 (q, 4H), 2.97 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 1.43 (t, 6H).

6-Methyl-2-n-octylazulen (12b): Analog zu **12a** aus **20b**, violette Blättchen aus Petrolether, Schmp. 45.5–47°C, Ausb. 42%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90$ (d, $J = 10$ Hz, 2H), 6.98 (s, 2H), 6.90 (d, 2H), 2.90 (t, 3H), 2.55 (s, 3H), 0.80–2.00 (m, 15H).

Herstellung einer p-Tolylyzinkchlorid-Lösung: 5 g p-Bromtoluol wurden in 15 ml absol. Ether gelöst, mit 1 g Lithium versetzt und 6 h lang unter N_2 unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde über eine Umkehrfritte filtriert und das Filtrat zu einer Lösung von 4.05 g ZnCl_2 in 32.5 ml absol. THF gegeben. Die Lösung war nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. gebrauchsfertig.

Allgemeine Vorschrift für die Kreuzkupplung mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 5.9 mmol der p-Tolylyzinkchlorid- oder p-Tolyl-Grignard-Lösung wurden unter N_2 mit 100 mg (0.087 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ versetzt, 5 min bei Raumtemp. gerührt, dann mit 2.1 mmol Azulen in 10 ml THF versetzt und 20 h unter N_2 erhitzt (Zn-Verb.) bzw. bei Raumtemp. gerührt (Grignard-Verbindung). Es wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, ausgeethert, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft.

6-(p-Methylphenyl)-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (13): Aus **2b** mit ClZnAr , rote Kristalle aus EtOH, Schmp. 74.5–76°C, Ausb. 84%. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.30$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 4.35 (q, 4H), 3.30 (m, 2H), 2.28 (s, 3H), 0.8–2.0 (m, 21H).

6-(p-Methylphenyl)-2-octylazulen (14a): Aus **20b** nach der allgemeinen Vorschrift. Der Rückstand wurde in 10 ml konz. H_2SO_4 gelöst und zur Entfernung des Homo-Kupplungsproduktes dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Dann ließ man die Schwefelsäure in Eis fließen, etherte aus und entfernte den Ether i. Vak. nach Trocknung. Ausb. 81% mit ClZnAr , 57% mit Tolylmagnesiumbromid. Schwarzblaue Kristalle aus Petrolether, Schmp. 135–136.5°C. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.05$ (d, $J = 10$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.02 (s, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.38 (s, 3H), 0.8–2.0 (m, 15H).

6-(p-Methylphenyl)-2-propoxyazulen (14b): Aus **23** nach der allgemeinen Vorschrift durch anschließende Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether. Nach Elu-

tion einer kleinen Menge des Homokupplungsprodukts (rot-violette Zone) und einer blauen Bande (**14c**, s. unten) wurde **14b** als 3. rote Fraktion erhalten. Ausb. 82% mit *p*-Tolylzinkchlorid und 46% mit *p*-Tolylmagnesiumbromid, rote Kristalle, Schmp. 169–171°C. — ¹H-NMR: δ = 7.97 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.82 (s, 2H), 4.13 (t, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.86 (tq, *J* = 6.8 Hz, 7 Hz, 2H), 1.05 (t, *J* = 7 Hz, 3H).

6-(*p*-Methylphenyl)azulen (14c**):** Aus **23**, nur in Gegenwart von *p*-Tolylmagnesiumbromid als 2. Fraktion der Chromatographie von **14b**, blaue Kristalle, Schmp. 199–200°C, Ausb. 15%. Nur spektroskopisch charakterisiert. — ¹H-NMR: δ = 8.38 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 7.88 (t, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.8 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.8 Hz, 2H), 2.43 (s, 3H).

(*E*)- und (*Z*)-6-(*p*-Cyanstyryl)-2-octyl-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (E-15** und **Z-15**):** Durch katalytische Hydrierung von **11b** in Toluol in Gegenwart von Bis(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid bei 40°C und 2 bar in 20 h. Es trat Farbumschlag von Violett nach Rot ein. Chromatographie lieferte zuerst eine rote Zone, 24% rotvioletter Kristalle aus EtOH, Schmp. 84–87°C (**Z-15**). — ¹H-NMR: δ = 9.33 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.24 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H), 4.45 (q, 4H), 3.45 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 21H). — Die folgende violette Zone lieferte 54% **E-15**, schwarze Blättchen aus EtOH, Schmp. 161–161.5°C. — ¹H-NMR: δ = 9.47 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H), 7.37 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H), 4.80 (q, 4H), 3.47 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 21H).

(*E*)-2-Methyl-6-(*p*-methylstyryl)-1,3-azulendicarbonsäure-diethylester (16**):** Durch 20stdg. Rühren einer Suspension von 1 mmol **12a** in 1.56 mmol einer 0.2 M NaOC₂H₅ in HOEt mit 1.5 mmol *p*-Tolylaldehyd bei Raumtemp., Verdünnen mit Wasser, Ansäuern und Absaugen des Niederschlags. Dieser wurde in CH₂Cl₂ suspendiert und mit etherischem Diazomethan verestert. Es wurde eingedampft und an Kieselgel mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Die erste, braune Zone (20%) war **17a** (s. unten). Eine zweite, rotbraune Fraktion ergab 43% **16** als rote Nadeln aus Toluol, Schmp. 124–126°C. — ¹H-NMR: δ = 9.44 (dd, *J* = 11 Hz, 1 Hz, 2H), 7.83 (dd, *J* = 11 Hz, 1 Hz, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 15.5 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 4.48 (q, 4H), 3.02 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 1.47 (t, 6H).

(*E,E*)-2,6-Bis(*p*-methylstyryl)-1,3-azulendicarbonsäure-1-ethylester-3-methylester (17a**).** — a) Als Nebenprodukt bei **16**: Siehe oben. — b) Analog der Darstellung von **16**: Mit dreimaligem Nachdosieren von Tolyaldehyd im 3-Studentakt (insgesamt 7 Äquivalente). Ausb. 82%, braunes Pulver, Schmp. 184–186°C. — ¹H-NMR: δ = 9.19 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.39 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.25 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 4.42 (q, 2H), 3.95 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.37 (t, 3H).

(*E,E*)-6-(*p*-Methylstyryl)-2-(*p*-nitrostyryl)-1,3-azulendicarbonsäure-1-ethylester-3-methylester (17b**):** Aus **16** und *p*-Nitrobenzaldehyd analog den voranstehenden Verbindungen. Braune Kristalle, Schmp. 192–193°C, Ausb. 64%. — ¹H-NMR: δ = 9.28 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.48 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.43 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 16.1 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 16.5 Hz, 1H), 4.43 (q, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 1.36 (t, 3H).

(*E*)-6-Ethoxy-2-(*p*-methylstyryl)-1,3-azulencarbonsäure-1-ethylester-3-methylester (**18**): Analog **17a** aus **6b** und *p*-Tolylaldehyd, rote Kristalle, Schmp. 128°C, Ausb. 32%. — ¹H-NMR: δ = 9.23 (dd, *J* = 10.3 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.20 (dd, *J* = 10.3 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.76 (d, *J* = 16.4 Hz, 1H), 4.40 (q, 2H), 4.34 (q, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 1.51 (t, 3H), 1.35 (t, 3H).

2,6-Diformyl-1,3-azulencarbonsäure-1-ethylester-3-methylester (**19**): Durch Erhitzen von 1 mmol **17a** in 350 ml 70proz. Dioxan mit 0.6 mmol OsO₄ und 7.95 mmol NaIO₄ während 6 h auf 90°C. Es wurde in Wasser gegossen, getrocknet (Na₂SO₄), eingengt und über Kieselgel mit CH₂Cl₂/Petrolether (2:1) filtriert. Einengen und Kristallisieren aus EtOH erbrachte 78% grüne Kristalle, Schmp. 185.5–186°C. — ¹H-NMR: δ = 10.80 (s, 1H), 10.25 (s, 1H), 9.90 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 4.45 (q, 2H), 3.97 (s, 3H), 1.43 (t, 3H).

Allgemeine Vorschrift zur sauren Dealkoxycarbonylierung: 1 mmol Azulen wurde in 7 g 100proz. H₃PO₄ 15 min oder bis zum Ende der CO₂-Entwicklung unter Rühren auf 130°C erhitzt. Nach Eingießen in Eis/Wasser wurde ausgeethert, getrocknet, eingengt und aufgearbeitet. Bei in H₃PO₄ schwerlöslichen Verbindungen wurde alternativ in wenig konz. H₂SO₄ gelöst und die fünffache Gewichtsmenge 100proz. H₃PO₄ zugesetzt. Unter Rühren wurde 30–40 min auf 90–100°C erhitzt, bis die CO₂-Entwicklung beendet war.

6-Brom-2-methylazulen (**20a**): Aus **2a** 95% violette Kristalle (aus Petrolether), Schmp. 155–156°C. — ¹H-NMR: δ = 7.82 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 11 Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 2.57 (s, 3H).

6-Brom-2-octylazulen (**20b**): Aus **2b** 81% violette Kristalle (aus Petrolether), Schmp. 82–83°C. — ¹H-NMR: δ = 7.73 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.30 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.05 (s, 2H), 2.88 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 15H).

6-Ethoxy-2-octylazulen (**20c**): Aus **6c** 80% rote Kristalle (aus Petrolether), Schmp. 60–60.5°C. — ¹H-NMR: δ = 7.75 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.48 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 3.96 (q, 2H), 2.78 (t, 2H), 0.8–1.6 (m, 18H).

2,6-Dioctylazulen (**20d**): Aus **5** 83% violette Blättchen (aus Petrolether), Schmp. 57–58°C. — ¹H-NMR: δ = 7.85 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.87 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 2.87 (t, 2H), 2.66 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 30H).

2-Octyl-6-azulencarbonitril (**20e**): Aus **6a** 76% schwarze Tafeln (aus Petrolether), Schmp. 56°C. — ¹H-NMR: δ = 8.17 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 7.35 (s, 2H), 7.27 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H), 3.02 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 15H).

Ethyl-(2-octyl-6-azulenyl)acetat (**20f**): Aus **6f** 55% violette Kristalle (aus Petrolether), Schmp. 42–42.5°C. Daneben traten 35% der entsprechenden Carbonsäure [Schmp. 133–135°C (Zers.)] auf. — ¹H-NMR von **20f**: δ = 7.92 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 6.97 (s, 2H), 6.90 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 4.03 (q, 2H), 3.58 (s, 2H), 2.85 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 18H).

(2-Octyl-6-azulenyl)acetonitril (**20g**): Aus **6g** 69% violette Blättchen, Schmp. 97–98°C. Daneben traten 13% des entsprechenden Amids, Schmp. 238–240°C, auf. — ¹H-NMR von **20g**: δ = 7.97 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 6.92 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 3.77 (s, 2H), 2.93 (t, 2H), 0.8–1.8 (m, 15H).

6-Ethoxy-2-(*p*-methoxyphenyl)azulen (**20h**): Aus **6d** 53% violette Blättchen (aus EtOH), Schmp. 280–282°C, als 1. Fraktion der Chromatographie. — ¹H-NMR: δ = 8.12 (dd, *J* = 11 Hz, 1.4 Hz, 2H), 7.84 (dd, *J* = 8.9 Hz, 2 Hz, 2H), 7.49 (s, 2H), 6.97 (dd, *J* = 8.9 Hz, 2 Hz, 2H), 6.80 (dd, *J* = 11 Hz, 1.4 Hz, 2H), 4.17 (q, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.51 (t, 3H).

6-Ethoxy-2-(*p*-methoxyphenyl)-1-azulencarbonsäure-ethylester (**21a**): Aus **6d** als 2. Fraktion der Chromatographie, 35% rote Blättchen (aus EtOH), Schmp. 120.5°C. — ¹H-NMR: δ = 9.26 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 8.8 Hz, 2.1 Hz, 2H),

7.16 (s, 1H), 7.08 (dd, $J = 11.2$ Hz, 2.7 Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 10.9$ Hz, 2.7 Hz, 1H), 6.95 (dd, $J = 8.8$ Hz, 2.1 Hz, 2H), 4.28 (q, 2H), 4.17 (q, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.50 (t, 3H), 1.20 (t, 3H).

(*E*)-2-Methyl-6-(*p*-methylstyryl)azulen (**20i**): Aus **16** 78% grüne Blättchen (aus Toluol), Schmp. 247–248°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.12$ (d, $J = 10.6$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 10.6$ Hz, 2H), 7.23–7.24 (m, 2H), 7.19 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 2.64 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

6-Ethoxy-2-(*p*-methylstyryl)azulen (**20j**): Aus **18** 56% braunes Pulver aus EtOH, Schmp. 230–232°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.04$ (d, $J = 11$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.34 (s, 2H), 7.27 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 6.76 (d, $J = 11$ Hz, 2H), 4.15 (q, 2H), 2.37 (s, 3H), 1.47 (t, 3H).

(*E,E*)-2,6-Bis(*p*-methylstyryl)azulen (**20k**): Aus 0.6 mmol **17a** durch 6stdg. Erhitzen in einem Gemisch von 25 ml 10proz. KOH und 150 ml Ethanol unter Rückfluß. Nach Abkühlen und Ansäuern wurde abgesaugt, und der Niederschlag wurde mit 20 ml 85proz. H_3PO_4 1 h unter Rühren auf 100°C erhitzt. Es wurde in Wasser gegossen und filtriert. Der etherlösliche Anteil wurde über Kieselgel mit CH_2Cl_2 /Petrolether (1:1) filtriert. Der Eindampfrückstand sowie der unlösliche Rückstand von zuvor wurde mehrfach mit viel HCCl_3 ausgekocht. Einengen und Fällern mit Petrolether ergab 23% **20k** als grünes Pulver, Schmp. 330°C (Zers.), das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich war. – MS: $m/z = 360$ (M^+).

(*E,E*)-2,6-Bis(*p*-methylstyryl)-1-azulencarbonsäure-ethylester (**21b**), aus **17a** zusammen mit **20k** bei der Chromatographie des löslichen Anteils des Reaktionsproduktes mit CH_2Cl_2 /Petrolether (1:1) an Kieselgel, 57% grüner Blättchen, Schmp. 173.5–175°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 9.31$ (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 7.3–7.65 (m, 10H), 7.21 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 4.51 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.39 (s, 6H), 1.54 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

2,2'-Dimethyl-6,6'-biazulen (**20l**): Aus **9a**, Ausb. 90% grüne Kristalle aus HCCl_3 , Schmp. 338–340°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.24$ (dd, $J = 10.6$ Hz, 1.6 Hz, 4H), 7.38 (dd, $J = 10.6$ Hz, 1.6 Hz, 4H), 7.25 (s, 4H), 2.69 (s, 6H).

2,2'-Diocetyl-6,6'-biazulen (**20m**): Aus **9b**, Ausb. 67% hellbraune Blättchen aus HCCl_3 , Schmp. 229–230°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.24$ (d, $J = 9.6$ Hz, 4H), 7.38 (d, $J = 9.6$ Hz, 4H), 7.26 (s, 4H), 3.02 (t, 4H), 0.8–2.0 (m, 30H).

2-Octyl-6-(phenylethynyl)azulen (**20n**): Aus **11a** durch Verseifung in wäßrig-ethanolischem KOH (20 h Rückfluß), Ansäuern, Absaugen, Trocknen und decarboxylierende Sublimation bei 200°C/0.1 Torr. Ausb. 47% blaue Blättchen aus Petrolether, Schmp. 112–114°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.90$ (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 7.20 (m, 5H), 7.03 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 2.92 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 0.8–1.8 (m, 15H).

6-(Benzoylmethyl)-2-octylazulen (**22**): Aus **11a** bei saurer Spaltung, Ausb. 56% violette Blättchen (aus CHCl_3 /Pentan, 1:9), Schmp. 140–141°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.00$ (m, 4H), 7.30 (m, 3H), 7.00 (s, 2H), 6.93 (d, $J = 10$ Hz, 2H), 4.33 (s, 2H), 2.92 (t, 2H), 0.8–2.0 (m, 15H).

6-Brom-2-propoxyazulen (**23**): Beim Rühren von 12.6 mmol **1** in einem Gemisch aus 25 ml 1-Propanol und 60 g 100proz. H_3PO_4 während 1 h bei 125°C, Gießen in Eis/Wasser, Extrahieren mit Petrolether, Trocknen mit Na_2SO_4 , Einengen und Filtrieren über Kieselgel. Ausb. 86% rot-violetter Kristalle aus Petrolether, Schmp. 119–120°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.60$ (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 6.69 (s, 2H), 4.06 (t, 2H), 1.78 (tq, 2H), 1.05 (t, 3H).

6-Brom-2-ethoxyazulen (24): Aus **23** bei analoger Behandlung mit EtOH/H₃PO₄. Ausb. 75% rot-violetter Kristalle, Schmp. 122–123°C. — ¹H-NMR: δ = 7.62 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 7.32 (d, 2H), 6.71 (s, 2H), 4.16 (q, 2H), 1.44 (t, 3H).

CAS-Registry-Nummern

1: 52802-65-0 / **2a**: 102435-06-3 / **2b**: 102435-08-5 / **2c**: 102435-10-9 / **2d**: 102435-11-0 / **2e**: 102435-12-1 / **2f**: 102435-13-2 / **3b**: 102435-09-6 / **3f**: 102435-14-3 / **3g**: 102435-15-4 / **4**: 102435-07-4 / **5**: 102435-16-5 / **6a**: 102435-17-6 / **6b**: 102435-20-1 / **6c**: 102435-21-2 / **6d**: 102435-22-3 / **6e**: 102435-65-4 / **6f**: 102435-23-4 / **6g**: 102435-24-5 / **7a**: 102435-18-7 / **7b**: 102435-19-8 / **7c**: 102435-25-6 / **8**: 102435-26-7 / **9a**: 102435-27-8 / **9b**: 102435-28-9 / **9c**: 102435-29-0 / **10**: 102435-30-3 / **11a**: 102435-31-4 / **11b**: 102435-32-5 / **12a**: 102435-33-6 / **12b**: 102435-34-7 / **13**: 102435-35-8 / **14a**: 102435-36-9 / **14b**: 102435-37-0 / **14c**: 102435-38-1 / (*E*)-**15**: 102435-39-2 / (*Z*)-**15**: 102435-40-5 / **16**: 102435-41-6 / **17a**: 102435-42-7 / **17b**: 102435-43-8 / **18**: 102435-44-9 / **19**: 102435-45-0 / **20a**: 102435-46-1 / **20b**: 102435-47-2 / **20c**: 102435-48-3 / **20d**: 102435-49-4 / **20e**: 102435-50-7 / **20f**: 102435-51-8 / **20g**: 102435-52-9 / **20h**: 102435-53-0 / **20i**: 102435-55-2 / **20j**: 102435-56-3 / **20k**: 102435-57-4 / **20l**: 102435-59-6 / **20m**: 102435-60-9 / **20n**: 102435-67-0 / **21a**: 102435-54-1 / **21b**: 102435-58-5 / **22**: 102435-62-1 / **23**: 102435-63-2 / **24**: 102435-64-3 / Me-*p*-C₆H₄ZnCl: 90252-89-4 / Me-*p*-C₆H₄Br: 106-38-7 / Me-*p*-C₆H₄NO₂: 555-16-8 / Me-*p*-C₆H₄CHO: 104-87-0 / NCCH₂CO₂Et: 105-56-6 / Malonester: 105-53-3 / 2-Methyl-3-butin-2-ol: 115-19-5

- ¹⁾ ^{1a)} K. Hafner, *Angew. Chem.* **70**, 419 (1958). — ^{1b)} W. Keller-Schierlein und E. Heilbronner, in *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* (D. Ginsburg, Herausgeber), S. 277, Interscience Publ., New York, 1959). — ^{1c)} T. Nozoe und S. Ito, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **19**, 32 (1961). — ^{1d)} V. B. Mochalin und Y. N. Porshnev, *Russ. Chem. Rev.* **46**, 530 (1977).
- ²⁾ E. V. Dehmlow und D. Balschukat, *Chem. Ber.* **118**, 3805 (1985).
- ³⁾ T. Nozoe, T. Asao und M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 681 (1974).
- ⁴⁾ N. Kato, Y. Fukazawa und S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2045.
- ⁵⁾ N. Abe und K. Takase, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4739.
- ⁶⁾ K. Hafner, C. Bernhard und R. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 35 (1961).
- ⁷⁾ K. Hafner, H. Patzelt und H. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **656**, 24 (1962).
- ⁸⁾ T. Nozoe, K. Takase und M. Tada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 247 (1965).
- ⁹⁾ M. Tada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1954 (1966).
- ¹⁰⁾ R. N. McDonald, J. M. Richmond, J. R. Curtis, H. R. Petty und T. L. Hoskins, *J. Org. Chem.* **41**, 1811 (1976).
- ¹¹⁾ M. Hanke und C. Jutz, *Synthesis* **1980**, 31; *Angew. Chem.* **91**, 227 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 214 (1979).
- ¹²⁾ T. Morita und K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1144 (1982).
- ¹³⁾ ^{13a)} S. Hünig und B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1905. — ^{13b)} Ebenda, 1937. — ^{13c)} Ebenda, 1959. — ^{13d)} S. Hünig, B. Ort, M. Hanke, C. Jutz, T. Moritz, K. Takase, Y. Fukazawa, M. Aoyagi und S. Ito, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1953.
- ¹⁴⁾ K. Tagaki, N. Hayama und K. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1887 (1984).
- ¹⁵⁾ M. Tiecco, L. Testaferrri, M. Tingoli, D. Chianelli und M. Montanucci, *Synthesis* **1984**, 736.
- ¹⁶⁾ A. Carpita, A. Lessi und R. Rossi, *Synthesis* **1984**, 571.
- ¹⁷⁾ K. C. Eapen, S. S. Dua und C. Tamborski, *J. Org. Chem.* **49**, 478 (1984).
- ¹⁸⁾ M. Saito, T. Morita und K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 3696 (1980).
- ¹⁹⁾ K. Hafner, H. Pelster und H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 80 (1961).
- ²⁰⁾ R. N. McDonald, H. E. Petty, N. L. Wolfe und J. V. Pankstelis, *J. Org. Chem.* **39**, 1877 (1974).
- ²¹⁾ T. Nozoe, K. Takase, T. Nakazawa und S. Fukuda, *Tetrahedron* **27**, 3357 (1971).
- ²²⁾ L. Crombie und R. Ponsford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 368.
- ²³⁾ T. Nozoe, T. Asao, H. Susumago und M. Ando, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 1471 (1974).

[19/86]