

Substitution am Azulen. I¹⁾

Von H. FRANKE und M. MÜHLSTÄDT

Inhaltsübersicht

Wir fanden, daß Alkohole, Äther, Halogenide und Olefine, die unter bestimmten Bedingungen stabilisierte Carboniumionen bilden, Azulen leicht substituieren.

Eine Reihe elektrophiler Substitutionsreaktionen lassen sich am Azulen bereits unter milden Versuchsbedingungen und ohne Katalysator verwirklichen, so die über stabilisierte Carboniumionen verlaufende VILSMEIER-Reaktion²⁾ und die Aminomethylierung mittels N-Hydroxymethyl-dialkylaminen³⁾.

Im Hinblick auf diese Reaktionsfähigkeit wurde Azulen verschiedentlich mit Phenolen, Anilin⁴⁾ sowie bestimmten Heterocyclen⁵⁾ verglichen⁶⁾.

Wir vermuteten, daß auch Alkohole und verwandte Verbindungen, die genügend stabilisierte Carboniumionen zu bilden vermögen, das „basische“ Azulen in 1- bzw. 3-Stellung substituieren.

Umsetzungen mit Alkoholen

Ähnlich der Umsetzung zwischen Triphenylcarbinol und Azulen in Eisessig, die glatt zu den erwarteten Substitutionsprodukten (I, II) führt, ließen sich mit Erfolg verschiedene andere Aryl-, Aryl-alkyl-carbinole, Fluorenole und Xanthydrole zur Reaktion bringen. Die bei diesen Umsetzungen intermediär entstehenden Carboniumionen R⁺ substituieren das Azulen bzw. zu-

¹⁾ Vgl. H. FRANKE u. M. MÜHLSTÄDT, Z. Chem. **2**, 275 (1962).

²⁾ W. TREIBS, J. HIEBSCH u. H.-J. NEUPERT, Naturwissenschaften **44**, 352 (1957).
W. TREIBS, H.-J. NEUPERT u. J. HIEBSCH, Chem. Ber. **92**, 141 (1959).

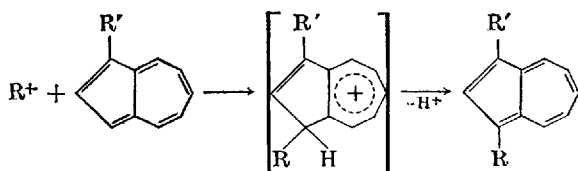
³⁾ W. TREIBS, M. MÜHLSTÄDT u. K.-D. KÖHLER, Naturwissenschaften **45**, 336 (1958).
M. MÜHLSTÄDT, W. TREIBS u. J. MOHR, Chem. Ber. **94**, 808 (1961).

⁴⁾ T. NOZOE u. S. ITO in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (Zechmeister) Bd. **19**, S. 32, Wien 1961.

⁵⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 413 (1958).

⁶⁾ W. TREIBS, Naturwissenschaften **45**, 336 (1958).

nächst entstehendes monosubstituiertes Azulen, wahrscheinlich über die Stufe der nicht isolierbaren Azuleniumsalsze, in 1 und 3- bzw. in 3-Stellung.



- I: R = $(C_6H_5)_3C-$, R' = H
 II: R = R' = $(C_6H_5)_3C-$
 III: R = $(C_6H_5)_2(CH_3)C-$, R' = H
 IV: R = R' = $(C_6H_5)_2(CH_3)C-$
 V: R = $(C_6H_5)(CH_3)_2C-$, R' = H, nur als Aldehyd XXXIII isoliert
 VI: R = R' = $(C_6H_5)(CH_3)_2C-$
 VII: R = $(CH_3)_3C-$, R' = H
 VIII: R = R' = $(CH_3)_3C-$
 IX: R = $(C_6H_5)_2CH-$, R' = H
 X: R = R' = $(C_6H_5)_2CH-$
 XI: R = $(p-ClC_6H_4)_2CH-$, R' = H
 XII: R = $(C_6H_5)(CH_3)CH-$, R' = H
 XIII: R = $C_6H_5-CH_2-$, R' = H
 XIV: R = $C_6H_5-CH=CH-CH_2-$, R' = H
 XV: R = Diphenyl- α -naphthylmethyl-, R' = H
 XVI: R = R' = Diphenyl- α -naphthylmethyl-
 XVII: R = 9-Phenylfluorenyl(9)-, R' = H
 XVIII: R = R' = 9-Phenylfluorenyl(9)-
 XIX: R = 9-Methylfluorenyl(9)-, R' = H
 XX: R = R' = 9-Methylfluorenyl(9)-
 XXI: R = Fluorenyl(9)-, R' = H
 XXII: R = R' = Fluorenyl(9)-
 XXIII: R = 9-Phenylxanthrydryl(9)-, R' = H
 XXIV: R = R' = 9-Phenylxanthrydryl(9)-
 XXV: R = 9-Methylxanthrydryl(9)-, R' = H
 XXVI: R = R' = 9-Methylxanthrydryl(9)-
 XXVII: R = Xanthrydryl(9)-, R' = H
 XXVIII: R = R' = Xanthrydryl(9)-
 XXIX: R = 9,10-Dihydroanthranyl(9)-, R' = H
 XXX: R = 1- $[\beta$ -Pyridyl-(2)-äthyl]-, R' = H (nur aus Azulen + Olefin)
 XXXVIII: R = R' = $(C_6H_5)(CH_3)CH-$ [nur als Azulen + Halogenid (vgl. Tab. 3)]
 XXXIX: R = 2,4,6-Trimethylbenzyl-, R' = H
 XL: R = R' = 2,4,6-Trimethylbenzyl-

Die systematische Variation der zur Umsetzung verwendeten Alkohole (schrittweiser Ersatz der Phenylreste im Triphenylcarbinol durch Methylgruppen und bzw. oder H-Atome) zeigte, daß nur tertiäre aliphatische Alkohole, Phenylcarbinole oder Alkohole, deren OH-tragendes C-Atom über eine

Doppelbindung mit einer oder mit mehreren Phenylgruppen verbunden ist, reagieren. Die Alkylierung mittels tert.-Butanol und Benzylalkohol erforderte den Zusatz konzentrierter Mineralsäuren. Der Reaktion nicht zugänglich sind erwartungsgemäß Verbindungen mit saurer OH-Gruppe, z. B. Phenole. Naturgemäß ist Triphenylcarbinol bei den tertiären und Benzhydrol bei den sekundären Alkoholen am reaktionsfreudigsten.

p-ständige Methylgruppen an den Phenylresten des Triphenylcarbinols begünstigen die Reaktion, während Nitrogruppen sie verhindern⁷⁾). Eindrucksvoll zeigt sich der Substituenteneinfluß am Beispiel der Benzylalkohole: Benzylalkohol benötigt zur Umsetzung Kondensationsmittel, Mesitylcarbinol reagiert glatt ohne Katalysator, 2,4-Dinitrobenzylalkohol reagiert nicht. (Entsprechendes gilt für die Halogenide.)

Xanthydrole reagieren mit Azulen schon unter milden Bedingungen (zur nahezu quantitativen Abscheidung der analysenreinen, kristallinen Disubstitutionsprodukte genügt das Zusammengeben der in Eisessig gelösten Reaktionspartner). Im Gegensatz zu Triphenylcarbinol läßt sich Xanthydrol auch mit 4,6,8-Trimethylazulen zu XLI umsetzen.

Bei der Mehrzahl der Umsetzungen, die in siedendem Eisessig mit variierten Reaktionszeiten und Mengenverhältnissen durchgeführt wurden, fielen das 1- bzw. 3-Mono- und das 1,3-Disubstitutionsprodukt nebeneinander an.

Das Reaktionsgemisch kann durch Chromatographie an Al_2O_3 verschiedener Aktivität mit geeigneten Lösungsmitteln getrennt werden, wobei fast ausnahmslos Azulen zuerst eluiert wird und das Mono- und Disubstitutionsprodukt als 2. bzw. 3. Zone auf der Säule verbleiben.

Einige der von uns dargestellten Verbindungen sind in der Literatur bereits beschrieben [VII⁹⁾, VIII¹⁰⁾, XII¹¹⁾, XIII⁴⁾12)]. Die Daten von IX stimmen nicht mit Angaben in ¹¹⁾ überein. Die Konstitution der von uns erhaltenen Substanz bewiesen wir durch Zweitsubstitution mit Benzhydrol zu X und Aldehydsynthese, die zu XXXVII führte. — Keine Übereinstimmung besteht zwischen VIII und Angaben bei W. HERZ⁹⁾. Wir konnten auch zeigen, daß es sich bei dem von H. WELDES¹³⁾ als Mono-(triphenylmethyl)-

7) W. LEUNER, Diplomarbeit, Leipzig 1962.

8) K. ZIEGLER u. H. WOLLSCHITT, Liebigs Ann. Chem. **479**, 90 (1930). K. ZIEGLER u. W. MATHES, *dto.* **479**, 111 (1930). N. N. LICHTIN u. P. D. BARTLETT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5530 (1951). N. N. LICHTIN u. H. GLAZER, *dto.* **73**, 5537 (1951).

9) W. HERZ, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1243 (1958).

10) K. HAFNER, A. STEPHAN u. C. BERNHARDT, Liebigs Ann. Chem. **650**, 42 (1961).

11) K. HAFNER, Angew. Chem. **67**, 301 (1955); Liebigs Ann. Chem. **606**, 79 (1957).

12) J. F. TILNEY-BASSETT u. W. A. WATERS, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3123.

13) H. WELDES, Dissertation Aachen 1956, vgl. auch K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 (1958).

azulen bezeichneten Produkt (aus der Umsetzung von Azulen mit Triphenylmethylfluorborat in Aceton) tatsächlich um das 1,3-disubstituierte Azulen handelt, was u. a. auch das von ihm angegebene Fehlen einer Zweitsubstitution erklärt. Das Monoprodukt schmilzt wesentlich tiefer und läßt sich nicht nur erneut der Tritylierung unterziehen, sondern gibt auch die VILSMEIER-Umsetzung zum Aldehyd, eine Reaktion, die charakteristisch für fast alle in dieser Reihe dargestellten monosubstituierten Azulene mit freier 1- bzw. 3-Stellung ist. — Unsere Ergebnisse stehen im Einklang mit den Arbeiten von E. C. KIRBY und D. H. REID¹⁴⁾ und konnten außerdem durch spektroskopische Befunde im sichtbaren Bereich bestätigt werden. Auch die bei H. WELDES¹³⁾ als Beweis herangezogene FRIEDEL-CRAFTS-Synthese mit Triphenylchlormethan und HgCl_2 liefert bei Nacharbeitung I neben II.

Umsetzung mit Äthern, Halogeniden und Olefinen

Alkylierte und arylierte Azulene können auch durch Umsetzung von Azulen mit Halogeniden, Äthern und Olefinen dargestellt werden. Azulen reagiert mit Halogeniden, die sich von den oben aufgeführten Carbinolen ableiten, in inertem Lösungsmittel auch ohne Katalysator in meist besseren Ausbeuten und unter z. T. milderer Bedingungen als mit Carbinolen. Substituenten an den Phenylresten beeinflussen die Reaktion in gleicher Weise wie bei den Carbinolen. Auf diese Weise gelangten wir zu den bisher bei Einsatz der entsprechenden Halogenide nur unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen (HgCl_2 bzw. SnCl_4) dargestellten Verbindungen 1-(Triphenylmethyl)azulen (I) bzw. 1,3-Bis-(triphenylmethyl)azulen (II)¹³⁾ und 1-Benzylazulen (XIII). Die erhaltenen Verbindungen (I, II, III, IV, V, IX, X, XII, XIII, XXXIX, XL) erwiesen sich sowohl im Schmelzpunkt als auch im sichtbaren Spektrum identisch mit den aus den Carbinolen und Azulen erhaltenen Verbindungen.

Von geringerer präparativer Bedeutung war der Ersatz der Carbinole durch die ihnen entsprechenden Äther. Es wurde in inertem Lösungsmittel oder Eisessig gearbeitet und eine Reihe der schon beschriebenen Verbindungen auch auf diesem Wege erhalten⁷⁾.

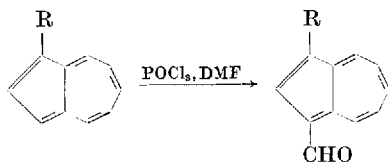
Von den Olefinen erwiesen sich Styrol, α -Phenyl- α -methyläthylen und α,α -Diphenyläthylen als reaktionsfähig. — Erfolgreich verlief auch die Pyridyläthylierung [vgl. ¹⁶⁾] am Azulen in siedendem Eisessig. Allerdings ist das dabei entstehende 1- $[\beta$ -Pyridyl-(2)-äthyl]azulen (XXX) nicht sehr beständig.

¹⁴⁾ E. C. KIRBY u. D. H. REID, Tetrahedron Letters (London) **27**, 1 (1960).

¹⁵⁾ V. GOLD, B. W. V. HAWES u. F. L. TYE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2168. V. GOLD u. F. L. TYE, *ibid.* **1952**, 2172; **1952**, 2184.

¹⁶⁾ E. PROFFT u. W. GEORL, Liebigs Ann. Chem. **643**, 136 (1961) (siehe auch dort angegebene Literatur-Zitate). A. P. GRAY u. W. L. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3554 (1957) (siehe auch dort angegebene Literatur-Zitate).

Wie schon oben erwähnt, sind 1- bzw. 3-monosubstituierte Azulene der VILSMEIER-Reaktion²⁾ zugänglich. Zum Beweis der freien 3-Stellung in den Monosubstitutionsprodukten wurden folgende Aldehyde dargestellt:



- XXXI: R = $(C_6H_5)_3C-$
 XXXII: R = $(C_6H_5)_2(CH_3)C-$
 XXXIII: R = $(C_6H_5)(CH_3)_2C-$
 XXXIV: R = $(CH_3)_3C-$
 XXXV: R = $(C_6H_5)(CH_3)CH-$
 XXXVI: R = $C_6H_5CH_2-$
 XXXVII: R = $(C_6H_5)_2CH-$

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius“ bestimmt (korr. Werte). In den Tabellen werden die spektroskopischen Daten wie folgt angegeben:

Hauptmaxima: fett,
 Schulterstellen: in Klammern.

Umsetzungen mit Alkoholen

Allgemeine Vorschrift

Das Azulen wird mit dem Carbinol in Eisessig — gegebenenfalls unter Zusatz von wenigen Tropfen 80proz. H_2SO_4 — unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei längeren Reaktionszeiten bildet sich 1-Acetylazulen⁶⁾¹⁷⁾ als Nebenprodukt, das bei anschließender Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol:Äther = 5:1 eluiert werden kann und als rotes Öl zurückbleibt.

Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinten Auszüge wäscht man nacheinander mit Wasser, Sodalösung und erneut mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Nach Verdampfen des Äthers im Vakuum wird der Rückstand in wenigen cm^3 eines geeigneten Lösungsmittels aufgenommen und an Al_2O_3 verschiedener Aktivität chromatographiert. Unumgesetztes Azulen eluiert man mit Cyclohexan und trennt das Gemisch von Mono- und Disubstitutionsprodukt mit einem geeigneten Elutionsmittel auf, wobei das Monoprodukt in der Regel schneller wandert als das Diprodukt. Bei den tert.-Butylazulenen kehrt sich die übliche Chromatogrammfolge um; voran läuft das Bisprodukt. Die Reinigung der beiden Produkte erfolgt durch wiederholtes Chromatographieren und gegebenenfalls durch Umkristallisation.

Erhöhung des Carbinolanteils der Reaktionspartner und Verlängerung der Reaktionszeit begünstigen die Bildung des Diproduktes; entsprechend läßt sich die Ausbeute an Monoprodukt durch Verwendung von Azulen im Überschuß und Verkürzen der Reaktionsdauer steigern. Die Disubstitutionsprodukte können auch aus den vorher isolierten Mono-Produkten durch Umsetzung mit weiterem Carbinol dargestellt werden.

¹⁷⁾ A. G. ANDERSON jr., J. A. NELSON u. J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).

Tabelle 1
 Mono- und Dialkylazulene aus Azulen und Carbinolen

Verbin- dung	Molver- hältnis Azulen: Carbinol	Reaktions- bedingungen	Ausb. (%)	Schmp.	$\lambda_{\max}^{\text{max}}/\epsilon/\text{Lösungsmittel}$	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		Chromatographie an Al_2O_3 Aktivität/Elutionsmittel
							C	H	
I	1:1	EE/10 Min./ Siedhitze	27	178° (blaue Kristalle) ¹²⁾	(727) (652) 602/ (95) (290) 355/Bzl.	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ (370,5)	ber. 94,01 gef. 94,23	5,99 6,17	III/Cyclohexan
II	1:1	EE/10 Min./ Siedhitze	33	293° (blaue Kristalle ¹³⁾ , in Bzl. lösen, mit n-Hexan fällen)	(678) 622/ (305) 365/Bzl.	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (612,8)	ber. 94,07 gef. 93,64	5,33 6,19	III/Cyclohexan
III	1:3	EE/8,5 Stdn./ Siedhitze	59	139° (Äthanol)	735 661 604/ 104 280 343/CH	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ (308,4)	ber. 93,46 gef. 93,49	6,54 6,71	II/PÄ
IV	1:2	EE/8,5 Stdn./ Siedhitze	8	167–168° (blaue Kristalle, Äthanol)	(755) (674) 621/ (410) (1210) 1510/CH	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$ (488,7)	ber. 93,39 gef. 93,18	6,80 6,72	II/PÄ II/PÄ
Va)	1:2	EE/6 Stdn./ Siedhitze							
VI	1:2	EE/6 Stdn./ Siedhitze	10–29	152,5–153° (blaue Kristalle, Äthanol)	(770) 695 631/ (80) 310 370/CH	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}$ (364,5)	ber. 92,25 gef. 92,18	7,74 8,19	II/PÄ
VIIb)	1:2	EE(H ⁺)/5 Min./ Siedhitze	10	blaues Öl*)	745 666 (631) 605 (581)/ 95 245 (255) 285 (240)/ CH	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (184,3)	ber. 91,25 gef. 91,01	8,75 9,16	II/n-Hexan (mindestens 60 cm lange Säule)
VIII	1:2	EE(H ⁺)/5 Min./ Siedhitze	5–6	96–98° (Lit. 96–97° ¹⁰⁾ (blaue Kristalle)	(690) 629/CH	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ (240,4)	ber. 89,94 gef. 90,12	10,06 10,16	II/n-Hexan
IX	1:2	EE/2 Stdn./ Siedhitze	35	123° (blaue Kristalle ¹¹⁾ , Äthanol)	730 (690) 655 (650) 597 (548) (557)/ 100 (128) 261 (268) 316 (268) (229)/CH	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (294,4)	ber. 93,84 gef. 93,51	6,16 6,32	II/PÄ/Elution CH oder PÄ:Ä = 10:1
Xc)	1:2	EE/2 Stdn./ Siedhitze	8	146° (blaue Spieße, Benzol)	(765) (678) 618/ (100) (259) 315/CH	$\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (460,6)	ber. 93,87 gef. 93,59	6,13 6,26	II/PÄ:Äther = 10:1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Molverhältnis Azulen/Carbinol	Reaktionsbedingungen	Ausb. (%)	Schmp.	λ_{\max}/ϵ /Lösungsmittel	Summenformel (Mol-Gew.)	Analyse		Chromatographie an Al_2O_3 Aktivität/Eluationsmittel
							C	H	
XI	1:2	EE/5 Std./ Siedhitze	13	143–145° (dunkelblaue Kristalle, Äthanol)	735 658 (625) 600 (579)/ 115 310 (320) 370 (315)/ CH	$C_{23}H_{14}Cl_2$ (368,3)	ber. Cl 19,51 gef. Cl 19,87	II/PÄ; Äther = 10:0,2	
XII	1:2	EE/5 Std./ Siedhitze	13	81,5 ¹¹⁾ (kristallisiert schwer; blaue Kristalle, Äthanol)	740 662 603 581/ 100 280 325 280/CH			II/PÄ	
XIII	1:2	EE(H ⁺)/7 Min./ Siedhitze	5	72–74° ⁴⁾¹²⁾ (blaue Kristalle)	(557) 578 602 625 658 (690) 732/ (232) 263 313 277 272 (129) 103/CH			II/n-Hexan	
XIV d)	1:2	EE/5 Std./ Siedhitze	13	blaues Öl	735 659 (625) 600 (577)/ 105 275 (285) 325 (275)/ CH	$C_{23}H_{14}$ (244,3)	ber. 93,40 gef. 93,20 6,81	II/PÄ	
XV	1:1	EE/10 Min./ Siedhitze	37	247–248° (krist. schwer blaue Kristalle, in Benzol lösen, mit 3facher Menge n-Hexan fällen)	737 657 600/ 95 265 339/CH	$C_{23}H_{14}$ (420,6)	ber. 94,25 gef. 93,72 5,69	Cyclohexan/Äther = 10:1	
XVI	1:3	EE/30 Min./ Siedhitze	14	304–306° (unscharf) (Zers.)	619/365/Bzl.	$C_{23}H_{10}$ (712,9)	ber. 94,34 gef. 94,08 5,81	Cyclohexan/Äther = 10:1	
XVII	1:1	EE/10 Min./ Siedhitze	53	233–234° (blaue Kristalle, in Bzl. lösen, mit n-Hexan fällen)	730 656 598/ 90 260 320/CH	$C_{23}H_{20}$ (368,5)	ber. 94,53 gef. 94,12 5,52	V/Cyclohexan	
XVIII	1:2	EE/2 Std./ Siedhitze	79	250–252° (blaue Kristalle, Reinigung wie XVII)	(745) (664) 613/ (90) (260) 310/CH	$C_{23}H_{12}$ (608,8)	ber. 94,69 gef. 94,28 5,47	V/Cyclohexan-Benzol	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Molverhältnis Azulen: Carbinol	Reaktionsbedingungen	Ausb. (%)	Schmp.	$\lambda_{\max}/\epsilon/\text{Lösungsmittel}$	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Chromatographie an Al_2O_3 Aktivität/Elutionsmittel
							C	H	
XIX	1:2	EE/2 Stdn./ Siedehitze	42	184,5 – 185,5° (blaue Kristalle, Äthanol)	653 596/ 285 355/CH	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ (306,4)	ber. 94,08 gef. 93,91	5,82 5,93	Cyclohexan: Äther = 10:0,5
XX	1:2	EE/2 Stdn./ Siedehitze	20	247 – 248° (blaue Nadeln, lösen in Bzl./fällen mit CH; krist. schwer)	(672) 621 (315) 385	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ (484,6)	ber. 94,18 gef. 94,12	5,82 5,88	Cyclohexan: Äther = 10:0,5
XXI	1:2	EE(H^+)/30 Sek./ Siedehitze	21	86 – 89° (blaue Kristalle, Äthanol, trocknen i. Vak. unter Erhitzen)	725 650 (617) 594 (572)/CH	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (292,4)	ber. 94,48 gef. 94,23	5,52 6,07	Cyclohexan: Äther = 10:1
XXII	1:2	EE(H^+)/30 Sek./ Siedehitze	21	210 – 215° (Zers. ab 200°)	745 669 610/ 110 295 360/CH	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ (456,6)	ber. 94,70 gef. 94,60	5,30 5,85	Cyclohexan: Äther = 10:2
XXIII	2:1	EE/45 Min./ Raumtemp.	82	214 – 215° (blaue Kristalle, lösen in Bzl., fällen mit n-Hexan)	720 646 591/ 110 295 360/CH	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ (384,5)	ber. 90,59 gef. 90,87	6,24 5,71	IV/Cyclohexan
XXIV	1:3	EE/90 Min./ Raumtemp.	78	346 – 347° (blaue Kristalle, lösen in Bzl., fällen mit n-Hexan)	(730) (655) 604/ (120) (315) 390/CH	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (640,8)	ber. 89,96 gef. 89,97	5,03 5,42	(Kristalle filtrieren; Waschen mit EE, Äthanol, Äther)
XXV	2:1	EE/45 Min./ Raumtemp.	42	161,5 – 162,5° (blaue Kristalle, Äthanol)	653 599/ 310 380/CH	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (322,4)	ber. 89,41 gef. 89,55	5,63 5,82	Cyclohexan
XXVI	1:3	EE/90 Min./ Raumtemp.	100	315° (blaue Kristalle, Bzl.) (Zers.)	(664) 618/ (350) 410/Bzl.	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (616,6)	ber. 88,34 gef. 88,33	5,46 5,76	(wie XXIV)
XXVII	2:1	EE/45 Min./ Raumtemp.	55	113 – 115° (blaue Kristalle, Äthanol)	715 644 592/ 100 285 350/Bzl.	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (308,4)	ber. 89,58 gef. 89,61	5,23 5,23	Cyclohexan

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbin- dung	Molver- hältnis Azulen: Carbinol	Reaktions- bedingungen	Ausb. (%)	Schmp.	$\lambda_{\max}/\epsilon/\text{Lösungsmittel}$	Summen- formel (Mol-gew.)	Analyse		Chromatographie an Al_2O_3 Aktivität/Elutionsmittel
							C	H	
XXVIII	1:3	EE/1 Min./ Siedehitze	80	225—227° (Zers.) (in Bzl. lösen, mit n-Hexan ausf.)	(730) (654) 605/ (75) (205) 240/Bzl.	$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (488,6)	ber. 88,50 gef. 88,54	4,95 5,41	
XXIX	1:2—3	EE/2 Stdn./ Siedehitze	14	148—150° (blaue Kristalle, Äthanol)	720 450 596/ 85 280 315/CH	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}$ (306,4)	ber. 94,08 gef. 93,80	5,92 6,21	II/Cyclohexan
XXXIX	1:2	EE/6—7 Stdn./ Siedehitze		92—93° (blaue Kristalle, Alkohol)	(562) (583) 608 (634) 665/ (220) (260) 310 (260) 240/ CH	$\text{C}_{50}\text{H}_{50}$ (260,4)	ber. 92,26 gef. 92,00	7,74 7,53	II/n-Hexan
XL	1:2	EE/6—7 Stdn./ Siedehitze		170—171° (blaue Kristalle)	638/330/CH	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}$ (302,6)	ber. 91,78 gef. 91,46	8,22 8,19	II/n-Hexan

PÄ-Petroläther 60—90°

a) Nur als Aldehyd XXXIII isoliert.

b) Trinitrobenzoat: Schmp.: 129 °C [Lit. 124—125 °C¹⁸⁾]. (Äthanol), braune Nadeln. $\text{C}_{39}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ (397,4) ber.: N 10,58, gef.: N 10,62.

c) Beim Stehen bilden sich aus den blauen Kristallen grüne vom Schmp. 149—150 °C. Auch aus Äthanol fällt die Substanz vorwiegend in grüner Form an, während die Lösungen stets blau sind. Der Mischschmelzpunkt zeigt jedoch keine Depression, und auch die Analysenwerte sowie das Spektrum der Substanzen stimmen überein. Ähnliche Erscheinungen wurden an anderen Azulenen beobachtet. Mitunter erweichen die blauen Kristalle bei etwa 100°, bei steigender Temperatur tritt Kristallisation der grünen Modifikation auf.

d) Trinitrobenzoat: Schmp. 77—78 °C (Äthanol), schwarze Nadeln. $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ (457,5) ber.: N 9,16, gef.: 9,60.

¹⁸⁾ K. HAFNER, H. PELSTER u. J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).

Die Ansätze bewegen sich in der Regel zwischen 0,5–1 mMol bei etwa 2,5 ml Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen und physikalische Daten der Reaktionsprodukte vgl. Tab. 1.

1-(α,α -Dimethylbenzyl)-azulenaldehyd-(3) (XXXIII) und 1,3-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-azulen (VI)

Das nach vorstehender allgemeiner Vorschrift aus α,α -Dimethylbenzylalkohol und Azulen erhaltene Reaktionsgemisch kann durch Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther) nicht befriedigend getrennt werden. Deshalb wird im Reaktionsprodukt enthaltenes 1-(α,α -Dimethylbenzyl)-azulen (V) als Aldehyd XXXIII charakterisiert. Hierzu erhitzt man das Umsetzungsgemisch einige Zeit auf 100° im Vakuum, wobei ein großer Teil des unumgesetzten Azulens sublimiert, und löst das zurückbleibende blaue Öl in wenig DMF. Dann wird tropfenweise mit einem Überschuß von $POCl_3$ versetzt und das Gemisch 45 Minuten bei Zimmertemperatur bzw. bei 70° stehengelassen. Nach Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Sodalösung alkalisch gemacht und mehrmals mit Äther und Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wäscht man mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab.

Bei der Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol beobachtet man eine blaue Zone von VI, während sich das 1-(α,α -Dimethylbenzyl)-azulen V zum 1-(α,α -Dimethylbenzyl)-azulenaldehyd-(3) (XXXIII) umgesetzt hat, der sich als rotviolette Zone mit Benzol:Äther = 7:2 eluieren läßt. Nebenbei wird Azulendialdehyd isoliert, der sich aus überschüssigem Azulen gebildet hat.

1,3-Bis-(xanthryl)-4,6,8-trimethylazulen (XLI)

0,5 mMol 4,6,8-Trimethylazulen werden in 1 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,5 mMol Xanthrydrol in 2 cm³ Eisessig versetzt. Nach kurzem Schütteln fallen blauviolette Kristalle aus. Man läßt noch 1,5 Stunden stehen, saugt die Kristalle ab und wäscht sie nacheinander mit Eisessig, Wasser, Äthanol und Äther. Ihre Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivität II) mit Benzol als Elutionsmittel.

Schmp. 218° (blauviolette Kristalle)

$C_{30}H_{30}O_2$ (530) ber.: C 88,27; H 5,70;
gef.: C 87,83; H 6,13.

Darstellung der Aldehyde der monosubstituierten Azulene

10–15 mg des monosubstituierten Azulens werden in 1–2 cm³ DMF gelöst, und bei Zimmertemperatur oder unter Eiskühlung und Schütteln wird $POCl_3$ im Überschuß bis zur deutlichen Rotfärbung der Lösung zugetropft. Man läßt die Reaktionsmischung noch etwa 45 Minuten bei Raumtemperatur stehen oder erwärmt die gleiche Zeit auf 50° und verdünnt nach Abkühlen mit Wasser. Dann wird mit Sodalösung alkalisch gemacht, mehrmals mit Benzol/Äther oder Methylenchlorid ausgeschüttelt und die vereinten Auszüge mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand chromatographiert.

Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 80–100%.

Umsetzungen mit Halogeniden

Azulen und Halogenid werden in Benzol, Toluol oder Xylol mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht oder bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung verdünnt man mit Äther, wäscht nacheinander mit Wasser, Sodalösung und

Tabelle 2
1-Alkyl-azulenaldehyde. (3) aus 1-Alkyl-azulen nach VILSMEIER

Verbindung	Ausgangsverbindung	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	$\lambda_{\max}/\epsilon/\text{Lösungsmittel}$	Analyse		Chromatographie an Al_2O_3 Aktivität/Eltionsmittel	C=O-Bande cm^{-1}
					C	H		
XXXI	I	244° (rotviolette Nadeln, CH)	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}$ (398,5)	(674) (610) 567 / (105) (330) 430 / CH	ber. 90,92 gef. 90,14	5,57 6,07	III/Benzol	1663
XXXII	III	163—163,5° (dunkle, violette Kristalle, CH)	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}$ (336,4)	(668) (604) 565 / (400) (1420) 1810 / CH	ber. 89,25 gef. 88,86	6,00 6,32	II/Benzol	1643
XXXIII	V	112° (rotviolette Kristalle, PÄ)	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}$ (274,4)	(682) 614 571 / (115) 340 430 / CH	ber. 87,55 gef. 86,98	6,62 6,62	III/Benzol: Äther = 7:2	1638
XXXIV	VII	68—69° (rotviolette Kristalle, n-Hexan)	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (212,3)	(684) (613) 570 / (85) (290) 380 / CH	ber. 84,87 gef. 84,64	7,60 7,78	II/Benzol: Äther = 10:1	1660
XXXV	XII	rotviolettes Öl	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260,3)	(687) (616) 572 / (85) (285) 370 / CH	ber. 87,66 gef. 87,72	6,19 6,74	Benzol: Äther = 10:1	1657
XXXVI	XIII	107—108° (rotviolette Kristalle, n-Hexan)	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246,3)	690 617 571 / 400 1340 1800 / CH	ber. 87,77 gef. 88,11	5,73 6,04	Benzol	1626
XXXVII	IX	178° (rotviolette Nadeln, CH)	$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ (322,4)	681 611 564 (528)/ 85 290 390 (310)/ CH	ber. 89,41 gef. 89,46	5,63 5,98	III/Benzol	1638

nochmals mit Wasser und dampft das Lösungsmittelgemisch nach vorausgegangenem Trocknen über Na_2SO_4 im Vakuum ab.

Der Rückstand wird an Al_2O_3 — wie für die jeweilige Umsetzung mit dem entsprechenden Carbinol in Tab. 1 angegeben — chromatographiert bzw. durch Umkristallisation gereinigt.

Die Lösungsmittelmengen lagen bei etwa 2,5 ml, die Ansätze im mMol-Bereich.

Tabelle 3
Mono- und Dialkylazulene aus Azulen und Halogeniden

Verbindung	Molverhältnis Azulen:Halogenid	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %
I	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 3 Stunden	49
II	1 : 1	Benzol/Siedetemp./ 4 Stunden	13
III + IV	1 : 3	Benzol/Raumtemp./ 48 Stunden	16
V ^{a)}	1 : 3	Benzol/Raumtemp./ 1,5 Tage	
VI	1 : 3	Benzol/Raumtemp./ 1,5 Tage	31
XII ^{b)} + XXXVIII	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 4 Stunden	35/12
IX	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 2 Stunden	10
X	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 2 Stunden	70
XIII	1 : 3	Xylol/Siedetemp./ 7,5 Stunden	14
XXXIX ^{c)}	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 6,5 Stunden	33
XL ^{d)}	1 : 2	Toluol/Siedetemp./ 6,5 Stunden	25

^{a)} Nur als Aldehyd XXXIII isoliert.

^{b)} Unter den beschriebenen Bedingungen fällt nach Chromatographie an Al_2O_3 (II)/PÄ/60-cm-Säule das Bis-Produkt XXXVIII als blaues Öl in einer Ausbeute von 12% an.

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}$ (336,5) ber.: C 92,81; H 7,19;
gef.: C 93,15; H 7,43.

Das Trinitrobenzoat fällt nach kurzem Kochen und 14tägigem Stehen aus einer mit einer kaltgesättigten Trinitrobenzollösung versetzten alkoholischen Lösung von XXXVIII aus. Schmp. 108—109°; blaue Kristalle.

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}_3$ (549,6) ber.: N 7,64;
gef.: N 6,84.

λ_{max} : (687) (616) 572;
 ϵ : (85) (285) 370.

Umsetzungen mit Olefinen

Die allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Azulen mit Carbinolen konnte sinntensprechend auf die mit Olefinen übertragen werden. Fast alle Versuche wurden durch Zugabe von wenigen Tropfen 80proz. H_2SO_4 katalysiert. Die Ansätze bewegen sich im mMol-Bereich bei größerem Überschuß von Olefin (frisch destilliert). Die Lösungsmittelmengen lagen bei etwa 2 ml. Es wird nur kurze Zeit (1–2 Minuten) bis zur Dunkelfärbung zum Sieden erhitzt.

Tabelle 4
Mono- und Dialkylazulene aus Azulen und Olefinen

Verbindung	Molverhältnis Azulen:Olefin	Reaktionsbedingungen	Ausbeute %
III	1 : > 2	EE(H ⁺)/Siedetemp./1 Min.	36
IV	1 : > 2	EE(H ⁺)/Siedetemp./1 Min.	12
V ^{a)}	1 : > 2	EE/Siedetemp./1,5 Min.	8–10
VI	1 : > 2	EE/Siedetemp./1 Min.	50
XII	1 : 4	EE(H ⁺)/Siedetemp./1–2 Min.	10

^{a)} Nur als Aldehyd XXXIII isoliert.

1-[β -Pyridyl-(2)-äthyl]-azulen (XXX)

1 mMol Azulen wird mit 2 mMol frisch bereitetem α -Vinylpyridin¹⁹⁾ in 3,5 cm³ Eisessig 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung chromatographiert man den Rückstand an Al_2O_3 mit einem Gemisch von n-Hexan:Äther = 10:5. Das nach Abdampfen des Elutionsmittels im Vakuum verbleibende blaue Öl ist unbeständig.

Ausbeute 22%.

$C_{17}H_{15}N$ (233,3) ber.: N 6,00;
gef.: N 6,07.

Trinitrobenzoat:

Schmp. 80–82° (Äthanol), braune Nadeln.

$C_{23}H_{18}N_4O_6$ (446,4) ber.: N 12,55;
gef.: N 12,13.

¹⁹⁾ K. WINTERFELD u. C. HEINEN, Liebigs Ann. Chem. **573**, 85 (1951).

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Oktober 1966.