

AZULENALDEHYDE AUS AZULENEN UND ORTHO-AMEISENSÄUREESTERN

W. Treibs

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Herrn Professor Dr. G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

(Received in UK 27 July 1967)

Synthesen von Azulenaldehyden aus Azulenen nach dem Verfahren von Vilsmeier werden von W. Treibs, H.-J. Neupert und J. Hiebsch (1) und kurz darauf von K. Hafner und C. Bernhard (2) mitgeteilt. Die Aldehydgruppe wird durch ein disubstituiertes Formamid in die Substitutionsstellen hoher Elektronendichten 1 und 3 des Azulengerüsts mit guten Ausbeuten eingeführt.

Als gleichwertiges, präparativ noch einfacheres Darstellungsverfahren für Azulenaldehyde teilen wir die Umsetzung von ortho-Ameisensäureestern mit Azulenen unter dem Einfluß von Friedel-Crafts-Katalysatoren (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 usw.) mit.

Versuchsbeschreibung

Man schüttelt die Lösung von 10 g eines Azulens und 10 g ortho-Ameisensäure-methyl- oder -äthylesters in 150 ccm Petroläther mit 10 g Borfluorid-ätherat bis zur Entfärbung des Lösungsmittels. Tritt bei einem Azulen (z.B. 1-Isopropyl-5-methylazulen) keine vollständige Entfärbung ein, dann behandelt man die abgossene Petrolätherlösung nochmals auf die gleiche Weise. Aus dem gelbroten, etwas viskosen Bodenkörper wird der Aldehyd durch Zersetzen mit Eis und Ammoniak abgeschieden, durch Chromatographie in Petroläther oder Cyclohexan/Äther (5:1) über Aluminiumoxyd gereinigt und, wenn fest, aus Petroläther umkristallisiert (Ausbeuten 80-90 %).

Diese durch Borfluorid-ätherat katalysierte Reaktion kann auch in wasserfreiem Äther, Dioxan, ganz ohne Lösungsmittel oder mit AluminiumIII-chlorid, ZinnIV-chlorid usw. in Schwefelkohlenstoff durchgeführt werden. Jedoch ge-

stattet die oben beschriebene Variante mit Petroläther als Lösungsmittel bei Azulenen eine gute Überwachung des Reaktionsablaufes und weitgehende Vermeidung von Sekundärreaktionen.

Bei langandauernder Umsetzung und vor allem beim Erwärmen der Reaktionsgemische entstehen schwerlösliche dunkle Sekundärprodukte, die im Chromatogramm sehr langsam wandern, sich in starken Säuren mit tiefblauer Farbe lösen und noch näher untersucht werden.

Die neue Methode sei an zwei Beispielen beschrieben.

Azulenaldehyd-(1) I C₁₁H₈O aus Azulen: Nach Chromatographieren rotes Öl (Ausbeute), dessen Analyse und Spektrum (Hauptmaxima bei 542 und 304 m μ) mit dem Azulenaldehyd-(1) nach Vilsmeier übereinstimmen.

Gibt 2 Oxime der Schmp. 121-122° und 135-136° (1).

Phenylhydrason aus Methanol grüne Kristalle vom Schmp. 141°; Methanollösung grüngelb.

p-Nitrophenylhydrason aus Methanol dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 238°; Methanollösung orange.

Semicarbazon aus Methanol dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 235° (1); Methanollösung blau.

Guaiazulenaldehyd-(3) II C₁₅H₁₈O aus 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (Guaiazulen): Durch Extraktion im Soxhlet mit Petroläther lange, violett-schwarze Kristalle vom Schmp. 85° (Ausbeute 88 %); nach Analyse, Spektren (Hauptmaxima in Cyclohexan 568 und 313 m μ) und Misch-Schmp. mit Guajaldehyd-(3) nach Vilsmeier (1) identisch.

Oxim grüne Kristalle vom Schmp. 127-128° (1).

Semicarbazon grüne Blättchen vom Schmp. 192-193° (1); Methanollösung tiefblau.

Phenylhydrason aus Methanol blaugrüne Kristalle vom Schmp. 144°; Methanollösung gelbgrün.

p-Nitrophenylhydrason aus Methanol dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 236°; Methanollösung gelb.

Die Nitrogruppe bewirkt über den Phenylrest hinweg eine stark hypsochrome Farbverschiebung. In den mit tiefblauer Farbe löslichen Semicarbazonen von I und II muß in der Seitenkette eine Doppelbindungsverschiebung vom Azulenrest fort eingetreten sein.

Nach dem ortho-Ameisensäureester-Verfahren wurden bisher weitere Aldehyde aus 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (Isogujasulen); 4.8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen (Vetiv-azulen) und 1-Isopropyl-5-methyl-azulen (Chemiewerk Homburg) dargestellt.

Im Reaktionsverlauf dürfte sich der Komplex aus Katalysator (BF_3 usw.) und ortho-Ameisenester an das Azulen im Sinne einer Friedel-Crafts-Synthese anlagern und bei der Aufarbeitung zum Dialkylacetal gespalten werden. Die Acetale von Azulenaldehyden sind nach unseren früheren Untersuchungen (3) unbeständig und werden augenblicklich gespalten. Sie konnten bisher als Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden.

Nach dem gleichen Verfahren wurden aus Azulenen und ortho-Essigsäureestern 1- und 3-Methylketone (Acetylazulene) gewonnen, jedoch verlaufen die Umsetzungen wesentlich langsamer bei schlechteren Ausbeuten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und der Firma Gerberding, Holzminden, danken wir für Unterstützung und Chemikalien.

-
- (1) W.Treibs, J.Hiebsch und H.-J.Neupert, Naturwissenschaften 44,352 (1957); Chem.Ber. 92,141 (1959); M.Scholz und W.Treibs, Z.Elektrochem., Ber.Bundesges.physik.Chem. 65,120 (1961).
- (2) K.Hafner und C.Bernhard, Angew.Chem. 69,533 (1957).
- (3) W.Treibs, Chr.Vollrad und M.Reimann, Liebigs Ann.Chem. 648,164 (1961).