

Eine rationelle Synthese des Azulens

Von Prof. Dr. Dr. e. h. KARL ZIEGLER
und Dr. KLAUS HAFNER

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

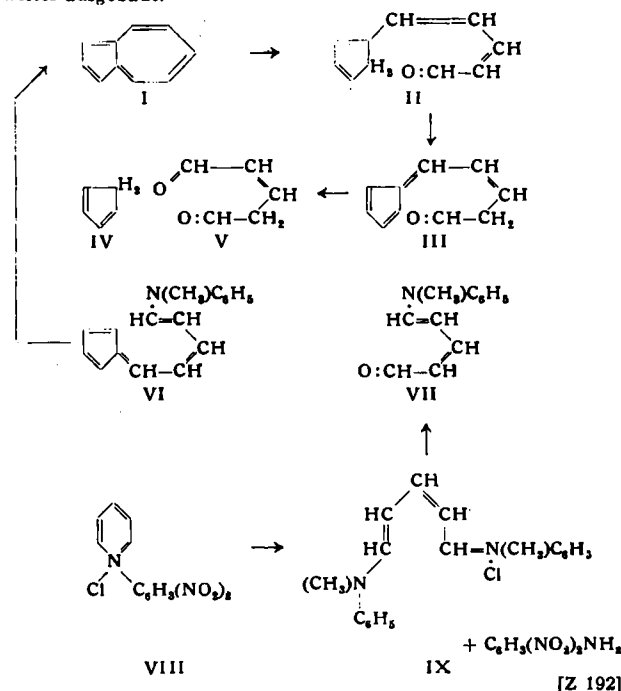
Alle bisher bekannt gewordenen Synthesen des Azulens (I) und seiner Homologen erfordern in der Endphase eine Dehydrierung unter mehr oder weniger gewaltsamen Bedingungen. Die Ausbeuten an Azulenen sind daher durchweg schlecht.

Eine unmittelbare Synthese des Azulens ohne die Notwendigkeit einer Dehydrierung war bisher nicht bekannt. Es gibt jedoch eine sehr nahe liegende derartige Möglichkeit, Azulene zu synthetisieren, die bisher u. W. stets übersehen worden ist. Sie läßt sich tatsächlich verwirklichen und gestattet die Synthese von z. B. Azulen selbst mit ca. 60 % d.Th. in der entscheidenden Endphase bei sehr glattem Verlauf der Vorstufen.

Man kommt zu dieser neuen Synthese, wenn man Azulen als inneres Fulven eines C_{10} -Aldehyds auffaßt, der dann die Formel II haben muß. Auch dieser Aldehyd kann bei entsprechender Verlagerung der Doppelbindungen und von Wasserstoffatomen als Fulven (III) geschrieben werden. Dieses Fulven hat als Grundkomponenten Cyclopentadien und Glutacondialdehyd (IV, V). Daher sollte Azulen (I) unmittelbar aus Glutacondialdehyd und Cyclopentadien darstellbar sein.

Diese einfachste Synthese des Azulens haben wir bisher nicht verwirklichen können. Wir waren jedoch mit der folgenden Variante erfolgreich: Pyridin und Dinitrochlorbenzol lagern sich nach Th. Zincke¹⁾ zu VIII zusammen, das durch Methylanilin zu IX aufgespalten werden kann, wobei außerdem noch Dinitranilin entsteht. IX läßt sich leicht zum Mono-methyl-anilid der Enolform des Glutacondialdehyds (VII) aufspalten. Dieser Aldehyd kuppelt mit Cyclopentadien praktisch quantitativ zum Fulven (VI), und dieses gibt beim Erhitzen i.V. auf 200–250° oder beim Behandeln mit überhitztem Dampf in 60proz. Ausbeute Azulen neben Methylanilin. Nach Entfernung des Amins ist das Azulen bereits praktisch rein.

Die neue Synthese wird von uns in der verschiedensten Weise weiter ausgebaut.



Bemerkung der Schriftleitung: Diese Originalmitteilung ist bei uns als versiegeltes Schreiben am 18. Juli 1953 eingegangen und wird auf Wunsch der Autoren erst heute veröffentlicht.

Nachschrift, bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1955

Vorstehende Zuschrift vom 18. Juli 1953 sollte ursprünglich zusammen mit einem Teil des Inhalts der folgenden weiteren Zuschriften als Referat des Vortrags erscheinen, den K. Hafner am 12. 2. 1955 unter dem Titel „Neue Azulen-Synthesen (ohne Dehydrierung)“ für die Kieler Dozententagung angemeldet hat¹⁾. Das gedruckte Programm der Tagung kam im März 1955 in unsere Hände. Wir haben die Redaktion der Zeitschrift *Angewandte Chemie* um unverzügliche Publikation gebeten, nachdem H. Rösler und W. König im Heft 8 der Naturwissenschaften [1955] auf Seite 211 mit Eingangsdatum vom 4. April 1955 den gleichen Gegenstand bekannt gegeben haben.

Unsere grundlegende deutsche Patentanmeldung Z 3614 IVc/120 trägt das Einlaufdatum vom 8. Aug. 1953, ihre Bekanntgabe ist vom deutschen Patentamt beschlossen, aber auf unseren Wunsch hin noch ausgesetzt. Das spanische Patent Nr. 216880 ist am 15. XI. 1954 erteilt worden. Weitere deutsche und ausländische Patente sind angemeldet. Hiernach dürfte kein Zweifel darüber möglich sein, daß wir das neue Prinzip der Azulen-Synthese zuerst gefunden haben.

Die neue synthetische Methode wurde inzwischen, wie die unten folgenden Zuschriften von K. Hafner sowie K. Hafner und H. Welde zeigen, stark ausgebaut und durch die Entdeckung einer weiteren neuen Reaktion des Azulen-Systems selbst ergänzt. Selbst auf die Gefahr hin, altmodisch und intolerant gegenüber gewissen Zeitströmungen zu wirken, möchten wir die Bitte äußern, uns die weitere Bearbeitung dieses von uns erschlossenen Gebiets bis auf weiteres noch ungestört zu überlassen.

K. Hafner

K. Ziegler

Zu vorstehender Zuschrift

Von Prof. Dr. Dr. e. h. KARL ZIEGLER, Mülheim/Ruhr

Die vorstehende Zuschrift läßt nicht erkennen, welche Anteile die beiden Autoren an dem Zustandekommen der Azulen-Synthese haben. Ich hatte bereits als Einleitung einer größeren für die Chem. Ber. bestimmten Arbeit von K. Hafner eine Notiz unter meinem Namen allein entworfen, in der ich darlegte, welchen Ausgangspunkt die Azulen-Arbeiten von K. Hafner hatten. Nach dem Erscheinen der Rösler-Königschen Publikation beschränke ich mich auf die folgende kurze Erklärung:

Die Idee der neuen Synthese kam mir beim Zusammenschreiben der Arbeit über „große Ringsysteme“²⁾ für den 4. Band der 4. Auflage des „Houben-Weyl“ vor etwa 3 Jahren, als ich, wie es oben dargelegt wurde, mir den Siebenring des Azulens durch Hydrolyse aufgespalten dachte. Ich teilte diese Überlegung K. Hafner mit, der gerade mit anderen Versuchen in der Cyclopentadien-Gruppe beschäftigt war und bat ihn, die Verwirklichung zu versuchen. K. Hafner machte die ersten, noch erfolglosen Versuche mit Glutacondialdehyd selbst schon vor 3 Jahren. Dann blieb die Arbeit einige Zeit liegen, bis K. Hafner auf den Gedanken kam, Glutacondialdehyd-Derivate von der Art der oben angegebenen zu verwenden. Inzwischen ist bei uns Azulen selbst mit normalen Institutshilfsmitteln schon im Kilogramm-Maßstab mit einer Überalles-Ausbeute von 65 % hergestellt worden.

Die überaus glatte Angliederung des 3fach ungesättigten 7-Rings an den 5-Ring von dem Zwischenprodukt III her ist übrigens ein schönes Beispiel für die Wirksamkeit des sog. „Prinzips der starren Gruppen“ („rigid group principle“) von W. Baker³⁾, da die Doppelbindungen in III im Sinne von W. Baker sicher „starre Gruppen“ sind.

Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 193]

Neue Azulen-Synthesen

Von Dr. KLAUS HAFNER

Aus dem Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Die oben beschriebene Azulen-Synthese wurde wesentlich ausgebaut: 1) Die Darstellung größerer Mengen des 1-N-Methylanilido-pentadien-(1,3)-als-(5) (VII)*) gelingt einfacher und mit besserer Ausbeute als durch Aufspaltung des 2,4-Dinitrophenylpyridinium-chlorids durch Öffnen des Pyridin-Ringes mit Bromcyan in Gegenwart von N-Methylanilin^{4,5)} und anschließende Hydrolyse des Reaktionsproduktes (IX, in diesem Fall das Bromid) mit Natronlauge.

¹⁾ Anm. b. d. Korrektur: Sämtliche hier veröffentlichten neuen Beobachtungen auf dem Azulen-Gebiet sind am 12. Mai 1955 im Colloquium des M. P. I. für Kohlenforschung vorgetragen worden.

²⁾ Insbesondere des Abschnitts über Azulene. Vgl. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, 4. Aufl. Bd. 4 Teil 2, S. 798 Stuttgart [1955] („Houben Weyl“).

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 200, 201, 209, 1114, 1118; 1952, 1443, 1447, 1452, 2991, 3163. — ind. chim. Belge 17, 633 [1952]. — Vgl. Houben-Weyl, Bd. 4, Teil 2, S. 735, 781 [1955].

⁴⁾ Die Ziffern in dieser Notiz beziehen sich auf die Formeln der Zuschrift „Eine rationelle Synthese des Azulens“, von K. Ziegler und K. Hafner, dieses Heft, S. 301, nebenstehend.

⁵⁾ W. König, J. prakt. Chem. 69, 134 [1904].

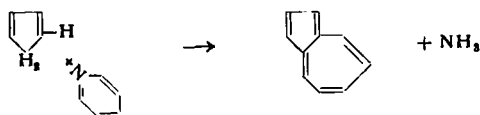
⁶⁾ F. Reitzenstein u. W. Breuning, ebenda 83, 119 [1911].

¹⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 333, 296 [1904].

Die Beobachtung, daß bereits das durch Aufspaltung des Pyridins unmittelbar zu erhaltende Produkt (IX) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Natriumalkoholat kondensiert, vereinfacht die Darstellung des Fulvens (VI) sehr.

VI spaltet bei ca. 250 °C, besonders vorteilhaft in organischen basischen Lösungsmitteln, recht schnell N-Methyl-anilin ab und liefert in etwa 73proz. Ausbeute Azulen. Das Azulen ist nach einer einfachen Sublimation des Rohprodukts schmelzpunktrein. Reinigung durch Chromatographie oder über das Trinitrobenzolat ist nicht nötig.

2) Die nahe Beziehung zwischen Glutacon-dialdehyd und Pyridin läßt die neue Azulen-Synthese schematisch auf eine Kondensation von Pyridin und Cyclopentadien unter Ammoniak-Abspaltung zurückführen.



Dieses Grundprinzip wurde weitgehend durch Versuche verwirklicht, die zeigten, daß eine große Anzahl quartärer Pyridiniumsalze und verwandter Stoffe (z. B. die Pyridin-SO₂-Verbindung) mit Cyclopentadien-Alkaliverbindungen in geeigneten Lösungsmitteln oder mit Cyclopentadien in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln Reaktionsprodukte liefert, denen vermutlich eine Fulven-Struktur zukommt und die bei höheren Temperaturen in basischen Lösungsmitteln glatt in Azulene umgewandelt werden können. Diese Synthese ist so einfach und mit so geringen Mitteln ausführbar, daß sie sich ausgezeichnet als Vorlesungsversuch eignet.

3) Durch Anwendung von substituierten Cyclopentadienen, die aus entspr. Fulvenen durch partielle Hydrierung in großer Zahl zugänglich wurden, gelang die Synthese von 1- bis 3-fach im 5-Ring substituierten Azulen. Enthält eine Cyclopentadien-Molekel nur einen Substituenten, so entstehen bei den beschriebenen Azulen-Synthesen stets 1- bzw. 3-Derivate.

Aus dem Inden konnte das 1,2-Benzazulen erhalten werden. Zur Synthese von im 7-Ring substituierten Azulen eignet sich besonders die Umsetzung von Cyclopentadien-Alkaliverbindungen mit den quartären Salzen substituiert Pyridine.

Es wurden bisher 19 Azulene dargestellt, von denen die folgenden neun bereits bekannt waren:

1-Methyl-, 1-Isopropyl-, 1-Phenyl-, 1-Isopropyl-6-methyl-, 5-Methyl-, 5-Isopropyl-, 5-Isopropenyl-, 6-Methyl-azulen und Azulen-(1)-carbonsäuremethylester. Die anderen 10 sind neu. Darunter befinden sich die folgenden:

1-[Undecyl-(2)]-(Öl), 1-Benzhydryl- (Fp 87 °C), sowie 1-[Di-äthylamino-isopropyl]-azulen (Öl).

Unter den neuen Azulen sind auch solche mit heterocyclischen Substituenten im Kern und verschiedenen oben noch nicht genannten funktionellen Gruppen in der Seitenkette.

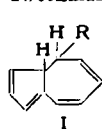
Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 194]

Einführung von Substituenten in den 7-Ring des Azulens mit Hilfe metallorganischer Verbindungen

Von Dr. KLAUS HAFNER
und Dipl.-Chem. HELMUT WELDES

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Die Erkenntnis, daß das Azulen ein inneres Fulven darstellt, gab zu Versuchen Anlaß, Metallalkyle bzw. -aryle auf das kondensierte 5-, 7-Ring-System einwirken zu lassen. Es lag die Vermutung nahe, daß sich die metallorganischen Verbindungen an die Fulven-Bindungen¹ des Azulens addieren unter Bildung von Metallalkyl- oder -aryl-dihydroazulen (I). Eingehende Versuche bestätigten diese Vorstellung. Durch Hydrolyse von I (bei der zweckmäßig in Abwesenheit von Säure gearbeitet wird)



und anschließende Dehydrierung des entspr. Dihydroazulens, vornehmlich mit Chloranil, erhielten wir in 4-Stellung substituierte Azulene. Die leichte Verschiebbarkeit von Doppelbindungen in derartigen Systemen² ließ voraussehen, daß die so erhaltenen einfach substituierten Azulene eine zweite Molekel einer metallorganischen Verbindung addieren, was auch in der Tat der Fall ist, und zu in 4- und 8-Stellung disubstituierten Azulen führt. Bisher konnten nach dieser Methode mit guten Ausbeuten die bereits bekannten Kohlenwasserstoffe 4-Methyl-,

¹) K. Ziegler u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 511, 101 [1934].

²) Vgl. hierzu K. Ziegler u. F. Crössmann, ebenda 511, 89 [1934].

4-Äthyl-, 4-Phenyl-, 4,8-Dimethyl-, 1,4,8-Trimethyl- und 6-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen hergestellt werden. Weitere 11 sind neu. Darunter befinden sich u. a.:

4-Butylazulen	blaues Öl	
4-Phenylisopropylazulen	blaues Öl	
4,8-Diphenylazulen	blaue Kristalle	Fp 177–178 °C
4-Phenyl-8-methylazulen	blaues Öl	
4-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen	grüne Nadeln	Fp 121–122 °C
4,8-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-azulen	grüne Kristalle	Fp 252–253 °C

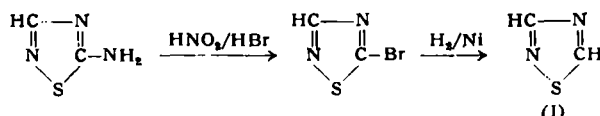
Als metallorganische Komponenten werden alkaliorganische Verbindungen sowie deren leicht zugängliche Komplexe mit Verbindungen vom Typ AlR₃ verwandt.

Eingeg. am 7. Mai 1955 [Z 195]

Das 1,2,4-Thiodiazol

Von Doz. Dr. J. GOERDELER und Dr. O. TEGTMEYER
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Kürzlich wurden Herstellung und Eigenschaften des 1,3,4-Thiodiazols beschrieben¹). Das bisher unbekannte isomere 1,2,4-Thiodiazol (I) haben wir entsprechend erhalten:



Wegen der hohen Flüchtigkeit der Verbindung (sie geht mit Methanol und z. T. auch mit Äther-Dämpfen fort) bot die Isolierung gewisse Schwierigkeiten.

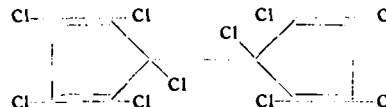
1,2,4-Thiodiazol ist eine farblose, leicht bewegliche, ziemlich schwere Flüssigkeit (d₄₀ 1,3298), die im Geruch dem Pyrimidin ähnelt, Fp –33°, Kp 121 °C. Ihr Absorptionsmaximum liegt in Hexan bei 229 mμ (log ε 3,7). Die Substanz ist thermisch und im Licht recht beständig, die meisten chemischen Agentien jedoch öffnen den Ring. Mit starken Säuren, Methyljodid, Schwermetallsalzen, Brom werden Salze bzw. Additionsverbindungen gebildet, deren Stabilität in weiten Grenzen variiert. Substitutionen, z. B. auch mit Hilfe von metallorganischen Verbindungen, widerstandsetzte sich das Thiodiazol. Eingeg. am 21. April 1955 [Z 188]

Perchlor-1,1'-dihydro-fulvalen*)

Von Priv.-Doz. Dr. A. ROEDIG und Dipl.-Chem. L. HÖRNIG
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Die Einwirkung von Metallen (Al, Mg, Zn, Cu) auf niedere aliphatische Polychlor-Verbindungen mit reaktiven Dichlormethyl- und Trichlormethyl-Gruppen ist mehrfach zur Synthese von höheren Polychlorpolyenen herangezogen worden²).

Es wurde nun gefunden, daß dieses Verfahren auch auf cyclische Polychlor-Verbindungen mit aktiven Allylchloratomen anwendbar ist. So läßt sich Hexachlor-cyclopentadien mittels Kupfer in wäßrigem Methanol unterhalb 20 °C in Perchlor-1,1'-dihydro-fulvalen vom Fp 124 °C überführen.



Andere, für diese Verbindung mögliche Strukturen sind mit der verhältnismäßig hohen Alkali- und Säurebeständigkeit der Verbindung sowie deren Farblosigkeit (vgl. das rote Perchlorfulven³)) nicht in Einklang zu bringen.

40 g Hexachlor-cyclopentadien werden mit 200 cm³ 80proz. wäßrigem Methanol bei 17 °C kräftig gerührt. Man gibt insgesamt 7 g feinst gepulvertes Kupfer in drei gleichen Portionen nach jeweils 20–30 min zu, wobei sich das Reaktionsgemisch zuerst braun-gelb, später tief grün verfärbt. Nachdem alles Kupfer gegeben ist, wird noch 85 min bei derselben Temperatur weiter gerührt. Man gießt unter Umrühren in eine Mischung von 10 cm³ konz. Salzsäure und 300 cm³ Wasser, läßt das braune Reaktionsprodukt im Eisbad absitzen, dekantiert die wäßrige Schicht ab

¹) J. Goerdeler u. J. Ohm, diese Ztschr. 65, 561 [1953].

²) III. Mittellung: Über aufbauende Enthalogenierung von Polychlorverbindungen.

³) A. Roedig, Experientia 4, 305 [1948]. H. J. Prins, Rec. trav. chim. Pays-Bas 68, 419 [1949]. A. Roedig, G. Voss u. E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. 580, 24 [1953]. A. Roedig u. K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. 593, 55 [1955], II. Mitt. dieser Reihe.

⁴) A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. 569, 161 [1950].