

Eine rationelle Synthese des Azulens

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

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

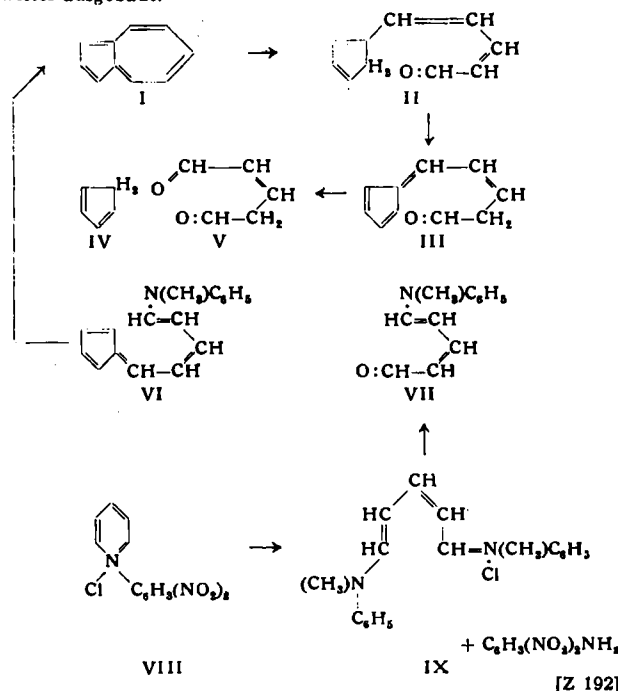
Alle bisher bekannt gewordenen Synthesen des Azulens (I) und seiner Homologen erfordern in der Endphase eine Dehydrierung unter mehr oder weniger gewaltsamen Bedingungen. Die Ausbeuten an Azulenen sind daher durchweg schlecht.

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].