

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

70. Jahrgang · Nr. 14 · Seite 419–450 · 21. Juli 1958

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Neuere Ergebnisse der Azulen-Chemie

Von Doz. Dr. K. HAFNER*)

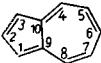
Chemisches Institut der Universität Marburg/L. und

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Über die Entwicklung der Azulen-Chemie bis etwa 1954 wurde bereits von anderer Seite zusammenfassend berichtet. Daran anknüpfend werden neue Ergebnisse und insbesondere neue Synthesewege aus den letzten drei Jahren geschildert. Präparative Arbeitsvorschriften und eine Tabelle neuer Azulene beschließen den Aufsatz.

Einleitung

Seit den grundlegenden Untersuchungen von L. Ruzicka und Mitarbeitern¹⁾ und A. St. Pfau und Pl. A. Plattner²⁾, die zur Konstitutionsaufklärung des Azulens (I) führten, wurde dieses 5fach ungesättigte bicyclische System Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neben der synthetischen Erschließung dieser Verbindungsklasse galt in neuerer Zeit das Interesse besonders dem Reaktionsverhalten der Azulene, die heute auf Grund ihrer Feinstruktur und ihrer Eigenschaften den nichtbenzoiden aromatischen Systemen, wie die Tropone und Tropolone, zugeordnet werden.

I

wurde dieses 5fach ungesättigte bicyclische System Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Neben der synthetischen Erschließung dieser Verbindungsklasse galt in neuerer Zeit das Interesse besonders dem Reaktionsverhalten der Azulene, die heute auf Grund ihrer Feinstruktur und ihrer Eigenschaften den nichtbenzoiden aromatischen Systemen, wie die Tropone und Tropolone, zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen auf dem Gebiet der Azulen-Chemie von den ersten Anfängen bis 1950 wurden von M. Gordon³⁾ ausgezeichnet und erschöpfend dargestellt. W. Treibs und Mitarbeiter⁴⁾ berichteten vor wenigen Jahren zusammenfassend über die Entwicklung der Azulen-Forschung von 1950 bis Ende 1954.

Seit 1954 wurden von verschiedenen Arbeitskreisen weitere wesentliche Fortschritte in der experimentellen und theoretischen Erforschung der Azulene erzielt. Durch neue Synthesen gelang es, diese bicyclischen Kohlenwasserstoffe leicht zugänglich zu machen und das weitere Studium ihrer chemischen Eigenschaften führte zur Verwirklichung zahlreicher neuer Reaktionen am Azulen-System.

Die folgende Übersicht schließt an den Bericht von W. Treibs und Mitarbeitern⁴⁾ an und berücksichtigt daher nicht die älteren, dort bereits geschilderten Ergebnisse^{4a)}.

Die Chemie der Aza-azulene, der Azulene, in denen eine oder mehrere CH-Gruppen des 5-Rings durch Stickstoff ersetzt sind, wurde in den letzten Jahren vor allem von T. Nozoe und Mitarbeitern⁵⁾ durch zahlreiche Untersuchungen so stark ausgebaut, daß es notwendig erscheint, über diese heterocyclischen Azulene gesondert zu berichten.

Synthesen von Azulenen

a) Mit Dehydrierung

Alle älteren Azulen-Synthesen, mit Ausnahme der Darstellung aus ätherischen Ölen, die hier nicht berücksichtigt werden soll, lassen sich im wesentlichen auf drei Grundsynthesen zurückführen:

*) Einzelne Teile dieses Aufsatzes geben den Inhalt von Vorträgen wieder, die 1957 in Uerdingen, Münster, Paris, Basel und Marburg/L. gehalten wurden.

¹⁾ Helv. chim. Acta 9, 118 [1926], 14, 1104 [1931].

²⁾ Ebenda 19, 858 [1936].

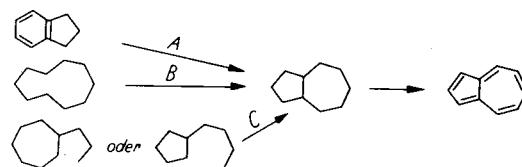
³⁾ Chem. Reviews 50, 127 [1952].

⁴⁾ Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 [1955].

^{4a)} Literatur berücksichtigt bis Dezember 1957.

⁵⁾ Literaturzusammenstellg. in d. Festschrift für A. Stoll, Vlg. Birkhäuser, Basel 1957, S. 774.

1. Ringerweiterung von Indanen (A)
2. Transannulare Cyclisierung des 10-Rings (B)
3. Angliederung des 5-Rings an den 7-Ring oder des 7-Rings an den 5-Ring (C).



Diesen Synthesewegen ist gemeinsam, daß zunächst mehr oder weniger hydrierte Azulene entstehen, die dann im Verlauf einer zumeist katalytischen Dehydrierungsreaktion in das Azulen-System übergeführt werden. Besonders diese letzte Synthesestufe ist sehr verlustreich, da bei den erforderlichen verhältnismäßig hohen Temperaturen die sich bildenden Azulene zum Teil in die ihnen isomeren Naphthaline umgelagert werden bzw. ein großer Prozentsatz des Ausgangsmaterials in unübersichtlicher Weise verloren geht. Die Azulen-Ausbeuten übersteigen dabei 10 bis 20 % der Theorie nicht, häufig liegen sie weit darunter. Vor einiger Zeit gelang es allerdings E. Kováts, Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner⁶⁾, die Azulen-Ausbeuten bei der Dehydrierung sehr kleiner Mengen $\Delta^{1,7}-(0.3.5)$ -Bicyclodecen mit Schwefelkohlenstoff an Molybdän-Nickelsulfid-Katalysatoren auf etwa 60 % zu steigern.

Nach diesen hier nur kurz zitierten Verfahren wurden seit 1954 eine Reihe von Azulenen synthetisiert. Dabei erfolgte oft die Darstellung der Zwischenprodukte, auf die hier nicht eingegangen werden soll, auf neuen Wegen.

Durch Angliederung des 5-Rings an den 7-Ring und anschließende Dehydrierung der mehr oder weniger hydrierten Bicyclo-(0.3.5)-decan-Zwischenprodukte stellten F. Šorm und Mitarbeiter⁷⁾ 1,4,7-Trialkyl-azulene dar, D. Lloyd und F. Rowe⁸⁾ Azulen und 1-Methylazulen, A. G. Anderson jr. und S. Y. Wang⁹⁾ sowie S. Dev¹⁰⁾ das 1,8-Cyclohepteno-azulen und E. Heilbronner und Mitarbeiter¹¹⁾ das nicht sehr stabile 4,5-Benzazulen. Den umgekehrten Weg, Kondensation des 7-Rings an den 5-Ring, gingen E. D. Bergmann

⁶⁾ Helv. chim. Acta 37, 2123 [1954].

⁷⁾ Collect. czechoslov. chem. Commun. 20, 227 [1955], 19, 1264 [1954]; vgl. auch Chem. and Ind. 1954, 1511.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1953, 3718, 1954, 4232.

⁹⁾ J. org. Chemistry 19, 277 [1954].

¹⁰⁾ Chem. and Ind. 1954, 1021.

¹¹⁾ E. Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 39, 1051 [1956]; vgl. auch Chem. and Ind. 1956, 38.

und R. Ikan¹²⁾ zur Herstellung des 6-Phenyl-azulens und W. Herz¹³⁾ für die Synthese einiger Mono- und Di-alkyl-azulene. D. H. Reid, W. H. Stafford und J. P. Ward¹⁴⁾ gelangten so zum Cyclohepta-acenaphthylen, einem tetracyclischen Azulen. Durch Ringerweiterung mit Diazooessigester nach Buchner synthetisierten A. G. Anderson jr. und E. J. Cowles¹⁵⁾ aus den entspr. Indan-Derivaten das 1-Benzyl-azulen, W. Herz und B. E. Cleare¹⁶⁾ Trialkyl-azulene, W. Ziegenbein¹⁷⁾ aus 2,3-Dimethyl-fluoren das 10,11-Dimethyl-1,2-benzazulen und H. Piffko, W. Treibs und R. Mayer¹⁸⁾ aus peralkylierten Hydrindenen tetra- und hepta-cyclische Azulene.

Bei der Umsetzung von Diazomethan oder dessen Homologen sowie auch Diazoketonen in *statu nascendi* bei 170–180 °C mit Hydrindenen oder Fluoren und nachfolgender Chloranil-Dehydrierung erhielten W. Treibs und Mitarbeiter¹⁹⁾ bi- und polycyclische Azulene und Azulen-ketone, die Ausbeuten liegen jedoch auch hier unter 15 % der Theorie.

Interessant ist die Bildung von Azulen aus Dicyclopentadien oder dessen Hydrierungsprodukten sowie aus Decahydro-naphthalinen oder Perhydro-acenaphthen, die von K. F. Lang und M. Froitzheim²⁰⁾ beschrieben wurde. Zwischen 500 °C und 700 °C in Gegenwart von Dehydrierungskatalysatoren werden diese Kohlenwasserstoffe sowohl isomerisiert als auch dehydriert zum bicyclischen Azulen. Die Ausbeuten betragen dabei maximal 5 % der Theorie, doch wird ein hoher Prozentsatz der verwendeten Kohlenwasserstoffe zurückgewonnen und kann erneut der Reaktion zugeführt werden.

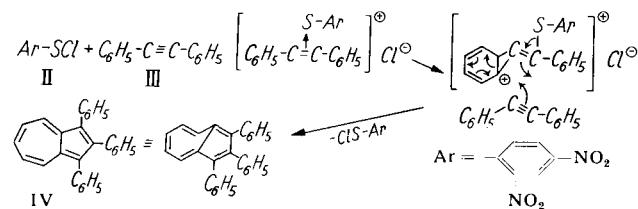
Auch aus C₄- und C₅-Paraffinen und -Olefinen konnten R. Klimke und W. Treibs²¹⁾ durch drucklose katalytische Dehydrierung einige alkylierte Azulene in sehr geringer Ausbeute erhalten.

b) Ohne Dehydrierung

Die direkte Bildung von Azulen, d. h. ohne Dehydrierungsreaktion, beobachteten zuerst W. Reppe und Mitarbeiter²²⁾ bei der katalytischen Cyclopolymerisation des Acetylen zum Cyclooctatetraen.

Vor einigen Jahren fanden St. J. Assony und N. Kharash²³⁾, daß bei der Umsetzung von 2,4-Dinitrophenyl-sulfenylchlorid (II) mit Diphenyl-acetylen (III) in Äthylenglyklorid bei 0 °C in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1,2,3-Triphenylazulen (IV) in einer Ausbeute von 25 % der Theorie entsteht.

Eine Erklärung dieser ungewöhnlichen Reaktion kann darin liegen, daß zunächst ein Angriff des 2,4-Dinitrophenyl-sulfenyl-Kations auf das Diphenylacetylen erfolgt unter intermediärer Bildung eines Carbonium-Ions, welches dann eine zweite Molekel Diphenyl-acetylen addiert.



Ebenfalls ohne Dehydrierung gelangten W. E. Parham und H. E. Reiff²⁴⁾ zu einem Azulen, als sie in Analogie zur Ringerweiterung von Pyrrol mit Chloroform in Gegenwart von Alkali²⁵⁾ Inden-natrium (V) mit Chloroform umsetzten.

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 1482 [1956].

¹³⁾ Ebenda 78, 1485 [1956].

¹⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1955, 1193.

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 4617 [1955].

¹⁶⁾ Ebenda 77, 2318 [1955].

¹⁷⁾ Chem. Ber. 88, 1787 [1955].

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 598, 41 [1956].

¹⁹⁾ W. Treibs, M. Quarg u. E. J. Poppe, ebenda 598, 32 [1956]; W. Treibs u. M. Quarg, ebenda 598, 38 [1956]; W. Treibs, vgl.²⁶⁾.

²⁰⁾ DBP.-Anm. R 12583 IVB/12 o vom 19. 9. 1953.

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 598, 46 [1956]; s. auch W. Treibs u. K. Krumbholz, ebenda 595, 208 [1955].

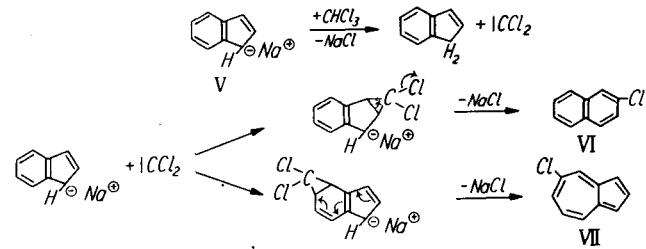
²²⁾ W. Reppe, O. Schlichting u. H. Meister, ebenda 560, 93 [1948].

²³⁾ Chem. and. Ind. 1954, 1388.

²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 1177 [1955].

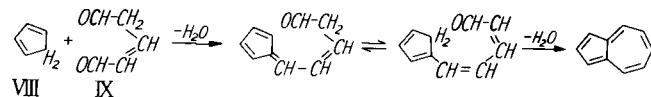
²⁵⁾ G. L. Ciamician u. M. Dennstedt, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1153 [1881], 15, 1172 [1882].

ten. Neben 2-Chlornaphthalin (VI) entsteht dabei, wenn auch nur in geringer Menge (0,5 % d.Th.), ein blaues Öl, dessen chemische und physikalische Eigenschaften für das Vorliegen eines Chlor-azulens VII sprechen.



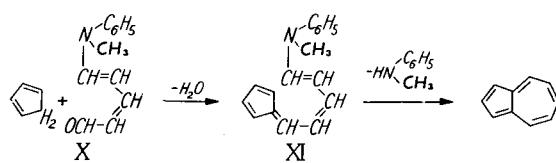
Offenbar vermag das sich zunächst bildende Dichlorearben das Inden sowohl am 5-Ring als auch am 6-Ring anzugreifen. Eine eingehende Untersuchung dieser Reaktion erscheint wünschenswert, da eine im präparativen Maßstab eventuell mögliche Ring-erweiterung von Benzol-Derivaten zu ungesättigten 7-Ring-Systemen mit Dichlorearben von Interesse wäre.

Für die Herstellung zahlreicher Azulene gewann in den letzten Jahren ein Syntheseprinzip an Bedeutung, das sich als sehr variationsfähig erwies und auf eine Überlegung K. Zieglers²⁶⁾ zurückgeht. Danach sollte sich durch doppelte Kondensation des Cyclopentadiens (VIII) mit dem Glutacon-dialdehyd (IX) Azulen bilden.



Während diese einfachste Azulen-Synthese bisher nicht verwirklicht werden konnte, erwiesen sich einige Varianten als sehr fruchtbar für die Darstellung der verschiedensten Azulene.

W. König und H. Rösler²⁷⁾ einerseits, K. Hafner²⁸⁾ andererseits fanden unabhängig voneinander in dem 1-N-Methylanilino-pentadien-1,3-al-5 (X), dem sog. Zincke-Aldehyd, ein Glutacondialdehyd-Derivat, welches in Gegenwart von Alkali mit Cyclopentadien zu einem Fulven XI kondensiert, das sich überraschenderweise bereits beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 150 °C unter Abspaltung von N-Methylanilin in Azulen überführen läßt.



Bei kleinen Mengen des Fulvens XI beträgt die Azulen-Ausbeute dabei bis zu 40 % der Theorie (Vorlesungsversuch). Sie läßt sich bis zu maximal 70 % steigern, wenn die Ringschlußreaktion in einem hochsiedenden, basischen, organischen Lösungsmittel, z. B. Benzidin, ausgeführt wird und im kontinuierlichen Verfahren jeweils nur kleine Mengen des Fulvens XI auf 250–300 °C erwärmt werden.

Ebenso lassen sich auch zahlreiche substituierte Azulene darstellen. Durch Kondensation substituierter Cyclopentadiene mit dem Zincke-Aldehyd (X) und anschließender Ringschlußreaktion unter Amin-Eliminierung entstehen im 5-Ring substituierte Azulene, und zwar aus monosubstituierten Cyclopentadienen in 1-Stellung substituierte Azulene.

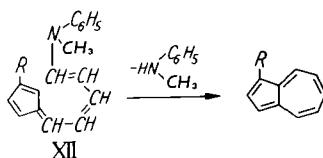
²⁶⁾ Diese Ztschr. 67, 301 [1955].

²⁷⁾ Naturwissenschaften 42, 211 [1955].

²⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 606, 79 [1957]; vgl. auch diese Ztschr. 67, 301 [1955].

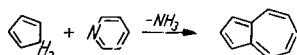
Substituierte Cyclopentadiene sind durch partielle Reduktion von Fulvenen mit LiAlH_4 oder durch Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit verschiedenen organischen Halogen-Verbindungen leicht zugänglich²⁹⁾.

Bei monosubstituierten Cyclopentadienen tritt der zweite Substituent in der Regel in β -Stellung zum ersten an den 5-Ring. Die Bildung von nur in 1-Stellung substituierten Azulenen kann daher nur so gedeutet werden, daß bei dem zunächst entstehenden Fulven XII der Ringschluß an dem zwischen den beiden substituierten C-Atomen liegenden Kohlenstoff-Atom eintritt.



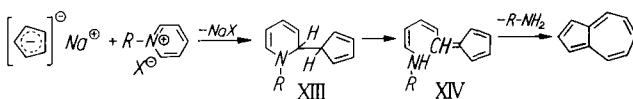
Im 7-Ring substituierte Azulene können durch Umsetzung des Cyclopentadiens mit substituierten Zincke-Aldehyden dargestellt werden, doch bereitet die Aufspaltung, insbesondere von mehrfach alkylierten Pyridin-Homologen, zu den gewünschten Glutacon-dialdehyd-Derivaten gewisse Schwierigkeiten³⁰⁾.

Die nahe Beziehung des Glutacon-dialdehyds zum Pyridin erlaubt es, diese Azulen-Synthese rein formal auf eine Kondensation des Pyridins mit Cyclopentadien unter Abspaltung von Ammoniak zurückzuführen.

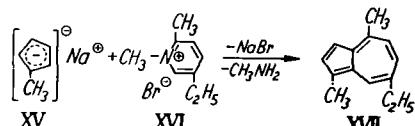


Eine solche Reaktion konnte in der Tat weitgehend verwirklicht werden³¹⁾. Ganz entsprechend der Bildung von 1,2-Dihydro-chinolinen nach *M. Freund* und *L. Richard*³²⁾ aus N-Alkyl-cholinium-Salzen und Grignard-Verbindungen entsteht bei der Umsetzung von N-Alkylpyridinium-Salzen mit Cyclopentadien-natrium das nicht sehr stabile N-Alkyl-2-cyclopentadienyl-1,2-dihydropyridin (XIII), das beim Erhitzen auf etwa 200 °C in Benzidin Azulen liefert. Dabei geht XIII vermutlich unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes zunächst in das Fulven XIV über, das dann der Ringschlußreaktion unter Abspaltung von Alkylamin unterliegt.

Diese Azulen-Synthese erlaubt ebenfalls die Darstellung von sowohl im 5-Ring als auch im 7-Ring substituierten Azulenen aus entsprechend substituierten Cyclopentadienen und Pyridinen. Ne-



ben verschiedenen alkylierten Azulenen konnte so das Chamazulen (XVII) durch Umsetzung von N-Methyl-2-methyl-5-äthyl-pyridiniumbromid (XVI) mit Methyl-cyclopentadien-natrium (XV) synthetisiert werden³³⁾.



Eine dritte Variante des Zieglerschen Synthese-Prinzips²⁶⁾ übertrifft sowohl in der Einfachheit ihrer Ausführungsform als auch im Hinblick auf die mit ihr erzielbaren Ausbeuten alle anderen bisher bekannt gewordenen Azulen-Synthesen, doch führt sie nur zu substituierten Azulenen. Neuere Untersuchungen³⁴⁾ zeigten, daß die

²⁹⁾ H. Dohm, Diplomarbeit, Marburg 1957.

³⁰⁾ K. D. Asmus, Diplomarbeit, Marburg 1958.

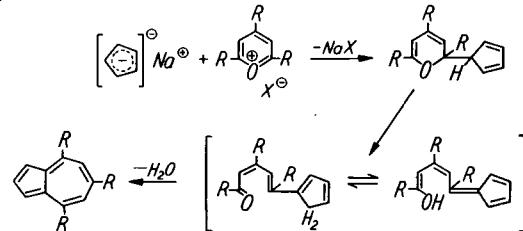
³¹⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 67, 302 [1955]; K. H. Heinlein, Dissert., Marburg 1958.

³²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1101 [1909].

³³⁾ K. Hafner, unveröffentl.

³⁴⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 69, 393 [1957]; H. Kaiser, Diplomarbeit, Marburg 1958.

ebenfalls dem Glutacon-dialdehyd verwandten Pyryliumsalze mit Cyclopentadien-natrium unmittelbar bereits bei Zimmertemperatur Azulene liefern. Dabei verläuft die Umsetzung so rasch, daß Zwischenprodukte nur gefaßt werden können, wenn die Reaktion bei etwa -20 °C ausgeführt wird. Die Bildung von Azulenen in dieser überraschend einfachen Weise vollzieht sich vermutlich auf folgendem Wege:



Die Azulen-Ausbeuten betragen z. B. bei der Darstellung des 4,6,8-Trimethyl-azulens aus 2,4,6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat – die Perchlorate bewährten sich in allen bisher untersuchten Fällen am besten – und Cyclopentadien-natrium bis zu 65 % der Theorie^{34a)}.

Das von *F. Klages* und *H. Träger*³⁵⁾ beschriebene unsubstituierte Pyrylium-perchlorat ist für diese Darstellungsweise von Azulen nicht geeignet, wohl aber eine große Zahl der leicht zugänglichen trisubstituierten Pyryliumsalze³⁶⁾ und ebenfalls auch die Alkalimetall-Verbindungen substituierter Cyclopentadiene und des Indens.

Mono-alkyl-cyclopentadiene liefern im Gegensatz zur Kondensation mit dem Zincke-Aldehyd, bei der in 1-Stellung substituierte Azulene entstehen, mit Pyryliumsalzen 2-Alkyl-azulene.

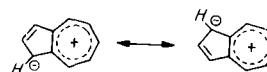
So konnten eine Reihe mehrfach substituierter Azulene hergestellt werden, u. a. ein rotes 4,8-Dimethyl-6-methoxy-azulen, das bei der Äther-Spaltung in das ebenfalls rote, stabile 4,8-Dimethyl-6-hydroxy-azulen übergeht, welches in seinen Eigenschaften den Phenolen gleicht³⁴⁾.

Durch Kondensation von Tropon-Derivaten wie 2-Chlor- oder 2-Methoxy-tropon mit Malonester oder Cyanessigester entstehen nach den Angaben von *T. Nozoe* und Mitarbeitern³⁷⁾ Azulene, die im 5-Ring Carbalkoxy-, Nitril-, Amino- bzw. Hydroxy-Gruppen enthalten. Der Reaktionsablauf bei dieser Synthese konnte noch nicht aufgeklärt werden.

Da sowohl das Tropon selbst als auch seine Derivate nicht sehr leicht zugänglich sind, besitzt dieses Verfahren nur für die Darstellung einiger, auf anderen Wegen nicht herstellbarer Azulene größeres Interesse.

Chemische Eigenschaften der Azulene

Chemische und physikalische Untersuchungen, die in dem Fortschrittsbericht von *W. Treibs* und Mitarbeitern⁴⁾ ausführlich beschrieben wurden, haben zu der Erkenntnis geführt, daß das Azulen als ein nichtalternierendes System aufzufassen ist, bei dem der 7-Ring durch ein π -Elektronen-Sextett stabilisiert ist und das in der 1- bzw. 3-Stellung des 5-Rings negative Ladungen trägt³⁸⁾.



Nach der Berechnung der Elektronendichte-Verteilung im Azulen von *R. D. Brown*³⁹⁾ auf der Grundlage der Molekelbahn-

^{34a)} Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat oder mit 2,6-Dimethyl-4-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat erhält man entspr. Azulene in Ausbeuten zwischen 90 und 95 % d. Th.

³⁵⁾ Chem. Ber. 86, 1327 [1953].

³⁶⁾ O. Diels u. K. Alder, Ber. dtsc. chem. Ges. 60, 716 [1927]; R. Wizinger, S. Losinger u. P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 5 [1956]; A. Baeyer, Ber. dtsc. chem. Ges. 43, 2340 [1910].

³⁷⁾ Chem. and Ind. 1955, 1257; Proc. Japan Acad. 32, 339 [1956]; S. Seto, Sci. Rep. Tōhoku Univ., (1) 37, 367 [1953].

³⁸⁾ Vgl. hierzu auch W. Simon, G. Naville, H. Sulser u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 39, 1107 [1956]; A. Wassermann, J. chem. Soc. [London] 1955, 585; H. Sumner, Trans. Faraday Soc. 51, 315 [1955].

³⁹⁾ Trans. Faraday Soc. 44, 984 [1948].

Theorie soll elektrophile Substitution in 1- und 3-Stellung, nucleophile in 4- und 8-Stellung, den Orten geringster Elektronendichte, erfolgen. Für die radikalische Substitution soll nach R. D. Brown ebenfalls die 4- und 8-Stellung, nach C. A. Coulson und H. C. Longuet-Higgins⁴⁰) vielmehr die 1- und 3-Stellung bevorzugt sein. Infolge der Polarisation des bicyclischen Systems treten alle charakteristischen Substitutions-Reaktionen wie bei den Phenolen und aromatischen Aminen unter milder Bedingungen ein als bei den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Elektrophile Substitutionsreaktionen

Die Azulene lassen sich in 1- und 3-Stellung halogenieren, sulfonieren, azotieren, nitrieren und auch nach Friedel-Crafts acylieren⁴¹). In neuerer Zeit wurden besonders die Nitrierung, Alkylierung, Acylierung und Aminomethylierung von Azulen untersucht.

Nitrierung

Bei der Nitrierung des Azulens mit Salpetersäure in Essigsäureanhydrid erhielten A. G. Anderson und Mitarbeiter⁴¹) 1-Nitro-azulen und unter bestimmten Bedingungen daneben auch 1,3-Dinitro-azulen. Ebenfalls Mono- und Dinitro-azulene konnte W. Treibs⁴²) durch Einwirkung von Harnstoffnitrat auf Azulene darstellen. Die Nitrierung mit Tetranitromethan⁴³) sowie mit Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid⁴⁴) führt nur zu 1- oder 3-Mononitro-azulen.

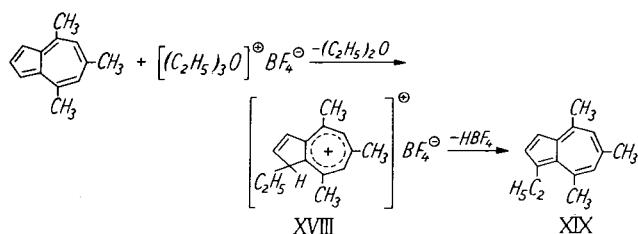
Alkylierung

Die Alkylierung des Azulens nach Friedel-Crafts, bei der in 1- bzw. 3-Stellung substituierte Azulene entstehen sollten, gelingt nach A. G. Anderson jr. und Mitarbeitern⁴⁵), die Azulen mit Alkylhalogeniden in Gegenwart verschiedener Katalysatoren umsetzen, nur im Falle der Benzylierung unter Bildung von 1-Benzyl-azulen (5,6% der Theorie).

Dabei wurde beobachtet, daß das Azulen mit Borfluorid, Aluminiumchlorid, Zinntrichlorid und besonders auch mit Quecksilber(II)-chlorid farbige Additionsverbindungen bildet.

Während A. G. Anderson jr. und Mitarbeiter⁴⁵) auch bei der Umsetzung von Azulen mit Trimethyloxonium-fluoroborat keine Alkylierung des bicyclischen Systems feststellten, zeigten eigene Untersuchungen⁴⁶), daß solche Azulene, die sich gegenüber dem unsubstituierten Azulen durch eine größere Stabilität auszeichnen, besonders symmetrisch substituierte wie z. B. das 4,6,8-Trimethylazulen, sehr glatt von Trialkyl-oxoniumsalzen⁴⁷) alkyliert werden.

So entsteht in der Wärme aus 4,6,8-Trimethyl-azulen und Triäthyloxonium-fluoroborat in nahezu quantitativer Ausbeute das 1-Äthyl-4,6,8-trimethyl-azulenium-fluoroborat (XVIII) als farbloses Salz, dessen Hydrolyse zum 1-Äthyl-4,6,8-trimethylazulen (XIX) führt.



⁴⁰) Ebenda 43, 87 [1947].

⁴¹) A. G. Anderson jr., R. Scotonijr., E. J. Cowles u. C. G. Fritz, J. org. Chemistry 22, 1193 [1957].

⁴²) Diese Ztschr. 67, 76 [1955].

⁴³) K. G. Scheibl, Dissert., E. T. H. Zürich 1952.

⁴⁴) A. G. Anderson jr., J. A. Nelson u. J. J. Tazuma, J. Amer. chem. Soc. 75, 4980 [1953].

⁴⁵) A. G. Anderson jr., E. J. Cowles, J. J. Tazuma u. J. A. Nelson, ebenda 77, 6321 [1955].

⁴⁶) C. Bernhard, Dissert., Marburg 1958.

⁴⁷) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil u. G. Willfang, J. prakt. Chem. (2) 154, 83 [1940].

Echte Carboniumsalze, wie das Triphenylmethyl-fluoroborat, addieren sich entsprechend auch an das unsubstituierte Azulen, in diesem Falle unter Bildung des stabilen 1-Triphenylmethyl-azulenium-fluoroborat, das bei der Hydrolyse in 1-Triphenyl-methylazulen übergeht. Zu dem gleichen Reaktionsprodukt gelangt man durch Umsetzung des Azulens mit Triphenyl-chlormethan in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid⁴⁸).

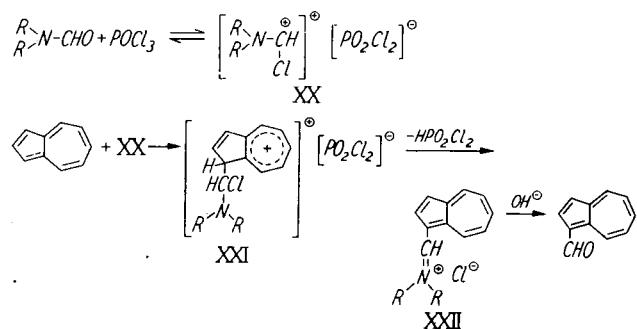
Acetylierung

Mit Essigsäureanhydrid liefert Azulen in Gegenwart von Aluminiumchlorid Mono- und Di-acetyl-azulen⁴⁴). Nur 1,3-Diacetyl-azulen entsteht in sehr guter Ausbeute (87% d. Th.) bei der Reaktion von Acetylchlorid mit Azulen, besser mit 1-Acetylazulen in Gegenwart von Zinntrichlorid in Tetrachlorkohlenstoff⁴¹). Die Oxydation dieses Diketons mit Natriumhypojodit führt zur Azulen-1,3-dicarbonsäure.

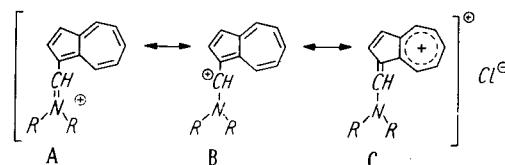
Formylierung

Kürzlich gelang es W. Treibs und Mitarbeitern⁴⁹) sowie K. Hafner und C. Bernhard⁵⁰) gleichzeitig und unabhängig voneinander mit Hilfe des von A. Vilsmeier und A. Haack⁵¹) gefundenen Verfahrens, die Formyl-Gruppe in die 1- oder 3-Stellung von Azulen einzuführen. Die Formylierung verläuft besonders glatt (90–95% d. Th.) bei der Umsetzung eines Azulens mit Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid entweder in einem indifferenten Lösungsmittel oder in überschüssigem Säureamid. Durch nachfolgende alkalische Hydrolyse entstehen dann direkt die gewünschten Azulen-aldehyde.

Vermutlich bilden sich aus Formamiden und Phosphoroxychlorid zunächst Carboniumsalze⁵²) (XX), die sich an das Azulen unter Bildung von Azuleniumsalzen (XXI) addieren. Von ihnen könnte ein Vertreter bei der Formylierung des 4,6,8-Trimethylazulens in einem indifferenten Lösungsmittel isoliert werden, dessen Konstitution jedoch nicht ganz sichergestellt ist. Führt man die Reaktion in überschüssigem Säureamid als Lösungsmittel aus, so erhält man an Stelle von XXI ein um eine Molekel Dichlorthosphorsäure ärmeres, stabiles und in Wasser leicht lösliches Immoniumsalz (XXII), das bei der alkalischen Hydrolyse quantitativ den entsprechenden Azulen-aldehyd liefert.



Die i. allg. für Immoniumsalze ungewöhnliche Stabilität von XXII ist auf eine hohe Resonanzstabilisierung im Sinne der Grenzformeln A, B und C zurückzuführen.



⁴⁸) H. Weldes, Dissert., Aachen 1956.

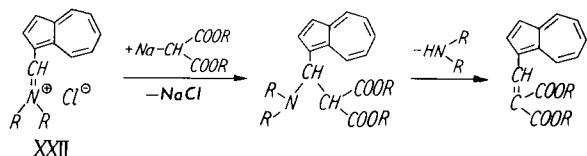
⁴⁹) W. Treibs, A. Hiebsch u. H. J. Neupert, Naturwissenschaften 44, 352 [1957].

⁵⁰) Diese Ztschr. 69, 533 [1957]; s. auch ⁴⁶).

⁵¹) Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 121 [1927].

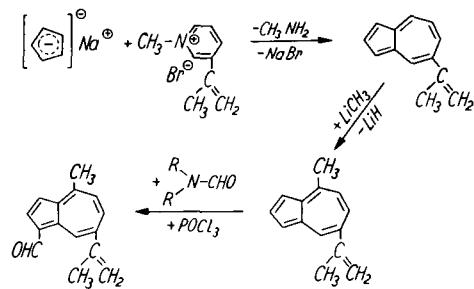
⁵²) Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chemie, Georg Thieme Vlg., Stuttgart 1954, Bd. 7/1, S. 30.

Mit Natriumsalzen CH-acider Verbindungen setzt sich XXII glatt um unter Bildung von ungesättigten Azulen-Derivaten, z. B.⁴⁶⁾:

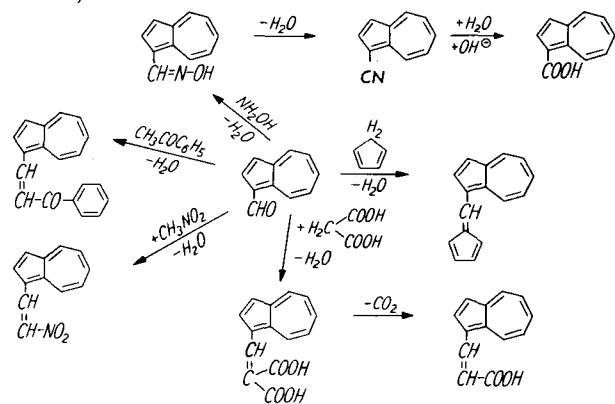


Werden bei dem Vilsmeierschen Verfahren die Dialkylamide höherer Carbonsäuren eingesetzt, so gelangt man zu Azulen-ketonen. An Stelle von Phosphoroxychlorid sind auch andere saure, halogen-haltige Kondensationsmittel, z. B. Phosphorpentachlorid, Phosgen usw. brauchbar.

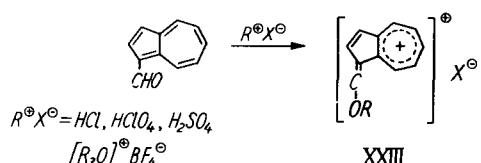
Von den Azulen-aldehyden waren bisher nur der von H. Arnold und K. Pahls⁵³⁾ synthetisierte 4,8-Dimethyl-azulenaldehyd-6 und der aus dem echten Reizker (*Lactarius deliciosus L.*) von H. Willstaedt⁵⁴⁾ in sehr geringer Menge isolierte 4-Methyl-7-isopropenyl-azulenaldehyd-1 (Lactaroviolin), dessen Struktur erst vor wenigen Jahren aufgeklärt wurde⁵⁵⁾, bekannt. In der beschriebenen Weise wurden inzwischen zahlreiche Azulen-aldehyde dargestellt, so auch erstmals neben isomeren Verbindungen das Lactaroviolin:



Die 1- bzw. 3-Azulen-aldehyde gleichen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den entspr. aromatischen Aldehyden nur wenig. Wie diese liefern sie zwar mit den üblichen Carbonyl-Reagenzien die zu erwartenden Derivate, z. B. Oxime, die bei Wasserabspaltung Nitrile liefern, aus denen dann wieder Azulen-carbonsäuren hergestellt werden können. Mit CH-aciden Verbindungen lassen sie sich zu ungesättigten Azulen-Derivaten kondensieren^{46), 50)}.



Ihre leichte Löslichkeit bereits in verdünnten Mineralsäuren unter Bildung isolierbarer Azuleniumsalze (XXIII)



⁵³⁾ Chem. Ber. 87, 257 [1954].

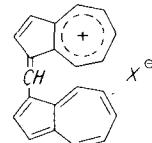
⁵⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 333 [1935].

⁵⁵⁾ E. Heilbronner u. R. W. Schmid, Helv. chim. Acta 37, 2018 [1954]; F. Šorm u. Mitarb., Chem. and Ind. 1954, 1511.

⁵⁶⁾ W. Senf, Diplomarbeit, Marburg 1958.

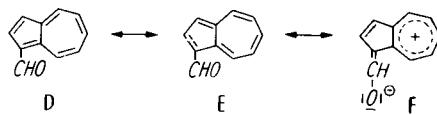
— auch mit Trialkyl-oxoniumsalzen entstehen derartige Salze —, aus denen die Aldehyde durch Hydrolyse leicht zurückgewonnen werden können, sowie die leichte Abspaltbarkeit der Aldehyd-Gruppe bereits beim Erwärmen dieser Azulen-aldehyde in verdünnten Mineralsäuren auf 50 bis 100 °C unter Rückbildung der entsprechenden Azulene deuten dagegen auf eine nicht sehr ausgeprägte Aldehydfunktion hin^{46).}

In Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder anderen sauren Kondensationsmitteln lassen sich diese Azulen-aldehyde mit sich selbst (unter Eliminierung einer Formyl-Gruppe) oder mit in 1- bzw. 3-Stellung unsubstituierten Azulenen unter Bildung von Polymethinfarbstoffen



kondensieren.

Während einzelne Reaktionen dieser Azulen-aldehyde mit den zwei kovalenten Strukturen D und E in Einklang zu bringen sind, macht vor allem die leicht eintretende Salzbildung, bei der ein Proton oder Alkyl-Kation sich mit dem Carbonyl-Sauerstoff verbindet, eine polare Form F wahrscheinlich.

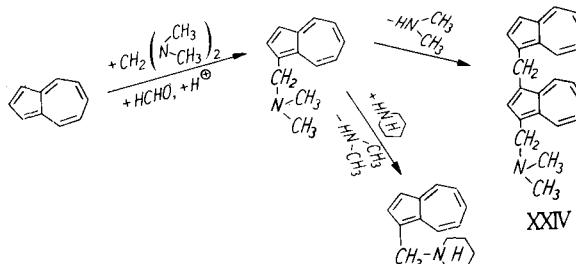


Auch die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung dieser Aldehyde (s. S. 425) weisen auf eine verhältnismäßig ausgeprägte polare, den Troponen vinyloge Struktur (Formel F) hin.

Aminomethylierung

H. Arnold und K. Pahls⁵⁷⁾ zeigten, daß die Chlormethylierung ebenso wie die Hydroxy-methylierung von Guajazulen nicht zu den gewünschten Chlor- oder Hydroxy-methyl-Verbindungen führen, sondern vielmehr in beiden Fällen Bis-Guajazulyl-methan entsteht.

Die Aminomethylierung von Azulenen konnte dagegen durch Umsetzung von Azulenem mit Bis-(dimethylamino)-methan, Paraformaldehyd und Eisessig in Benzol unter schonenden Bedingungen verwirklicht werden⁵⁸⁾. Auch hier erfolgt der elektrophile Angriff des aminomethylierenden Agenses in der 1- oder 3-Stellung der Azulene.



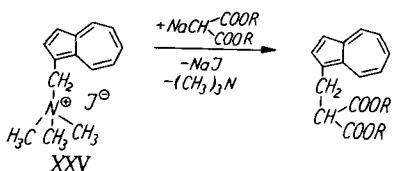
Die bisher dargestellten 1-Dialkylaminomethyl-azulene zeichnen sich durch eine große Reaktionsfähigkeit aus. Mit sek. Aminen reagieren sie sehr leicht unter Amin-Austausch und, sofern die 3-Stellung unbesetzt ist, mit sich selbst unter Amin-Eliminierung und Bildung von Diazulyl-methan-Derivaten XXIV, die sich in grüne, offenbar polymere Produkte umwandeln.

Vermutlich wird sich diese Übertragung des Azulylmethyl-Restes auf nucleophile Komponenten unter Eliminierung eines Amins noch durch weitere Beispiele belegen lassen.

Die ebenfalls unter milden Bedingungen zugänglichen quartären Salze XXV der Dialkylaminomethyl-azulene, in denen der Stickstoff durch Ammoniumsalz-Bildung zusätz-

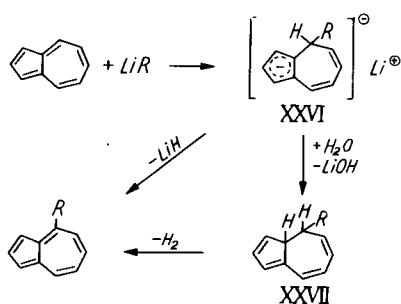
⁵⁷⁾ Chem. Ber. 89, 121 [1956].

lich gelockert ist, setzen sich mit Natriumsalzen CH-acider Verbindungen zu Azulylmethyl-Derivaten um⁵⁶⁾, z. B.:



Nucleophile Substitutionsreaktionen

K. Hafner und H. Welses⁵⁹⁾ berichteten kürzlich über die Addition alkalimetall-organischer Verbindungen an Azulene. Dabei tritt die metallorganische Komponente in Analogie zu deren Reaktion mit Fulvenen⁵⁹⁾ an die „cyclische Fulven-Doppelbindung“ der Azulene unter Bildung von XXVI. Bei der Hydrolyse dieser Metalladdukte entstehen die nicht sehr stabilen, farblosen 4-Alkyl- oder -aryl-dihydroazulene XXVII, die sich mit Chloranil in der Kälte zu den entspr. in 4- oder 8-Stellung substituierten Azulenen dehydrieren lassen.



In 4- oder 8-Stellung bereits substituierte Azulene können so in 4,8-disubstituierte Azulene überführt werden.

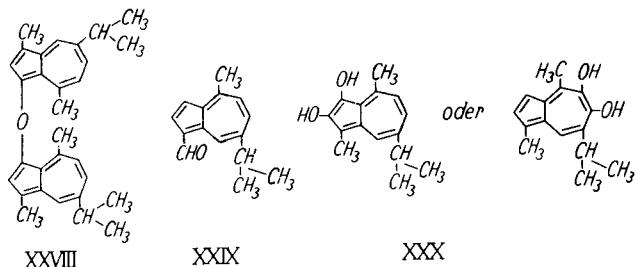
Radikalische Substitutionsreaktionen

Radikalreaktionen von Azulenen wurden bisher nur wenig untersucht. W. Treibs⁶⁰⁾ erhielt bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Guajazulen einen Guajazulen-essigester, dessen Konstitution jedoch nicht sichergestellt werden konnte. Analog soll mit Diazomethan ein Methyl-guajazulen entstehen.

H. Arnold und K. Pahls⁵⁷⁾ setzten Azulen mit Nitroso-acet-anilid um und erhielten das 1-Phenyl-azulen (15% d. Th.). Bei Einsatz von Guajazulen gelang es nicht, ein definiertes Reaktionsprodukt zu isolieren. Offenbar ist die Substitution von Azulenen auf diesem Wege von dem Vorhandensein und der Stellung weiterer Substituenten abhängig.

Oxydation von Azulenen

Nach W. Treibs⁶¹⁾ sollen bei Oxydationsversuchen an bicyclischen Azulenen die Ausbeuten an definierten Derivaten mit wachsender Alkyl-Substitution zunehmen. Die



⁵⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 606, 90 [1957]; vgl. auch⁴⁸⁾.

⁵⁹⁾ K. Ziegler u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 571, 101 [1934].

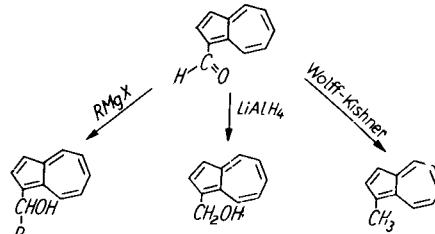
⁶⁰⁾ Diese Ztschr. 67, 76 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 603, 149 [1957].

⁶¹⁾ Chem. Ber. 90, 761 [1957].

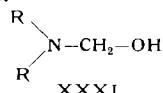
Oxydation des Guajazulens mit Selendioxyd in Aceton führte zu zwei Reaktionsprodukten, dem Diguaiazulenyl-äther (XXVIII) und einer geringen Menge des Aldehyds XXIX. Auch bei der Begasung von Guajazulen mit Sauerstoff bei 60 °C konnte die Bildung von XXVIII beobachtet werden. Bei der Permanganat-Oxydation dagegen wurde ein beständiges Dihydroxyguajazulen XXX erhalten, in dem man die Hydroxyl-Gruppen in 2,3- oder 5,6-Stellung vermutet.

Reduktion von Azulenen

1- oder 3-Azulen-aldehyde lassen sich nach Wolff-Kishner zu den entspr. 1- oder 3-Methyl-azulenen reduzieren und mit Lithiumaluminium-hydrid bei 0 °C in 1- oder 3-Hydroxymethyl-azulene überführen. Mit Grignard-Verbindungen entstehen die entspr. sekundären Alkohole⁶²⁾.

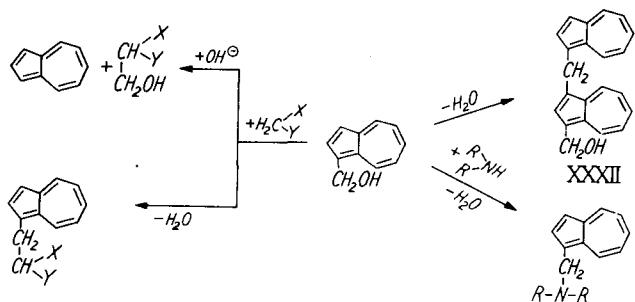


Die zum Teil überaus instabilen Hydroxymethyl-azulene gleichen in ihren Eigenschaften etwa den N-Halbacetalen des Formaldehyds XXXI, den Zwischenprodukten der Mannich-Reaktion⁶²⁾.



Wie diese sind sie sehr säureempfindlich und zur Umsetzung mit verschiedenen nucleophilen Reagenzien befähigt.

1-Hydroxymethyl-azulene, die in 3-Stellung unsubstituiert sind, gehen leicht in Bis-Azulymethan-Derivate XXXII über, die ebenfalls nicht sehr beständig sind. Mit Aminen liefern sie 1-Aminomethyl-azulene und mit einigen CH-aciden Verbindungen reagieren sie in der Wärme in Gegenwart von Alkali unter Rückbildung des entspr. Azulens, wobei die Hydroxymethyl-Gruppe auf die CH-aciden Verbindungen übertragen wird. Es ist aber in einzelnen Fällen auch möglich, unter Wasserabspaltung den Azulymethyl-Rest in die CH-acide Verbindung einzuführen.



Polarographische Reduktionen führten E. Heilbronner und R. W. Schmid⁵⁵⁾ an Azulen-aldehyden und W. Treibs⁶⁰⁾ an Azulencarbonsäureestern aus.

Physikalische Eigenschaften der Azulene

In den letzten Jahren wurden zahlreiche physikalische Untersuchungen an Azulenen ausgeführt. Neben der Bestimmung der Dipolmomente verschiedener substituierter Azulene⁶³⁾ und magnetischer Messungen⁶⁴⁾ am Azulen

⁶²⁾ H. Böhme u. N. Kreutzkamp, Marburger Sitzungsber. 76, 19 [1953]; vgl. auch H. Hellmann u. G. Opitz, diese Ztschr. 68, 265 [1956].

⁶³⁾ Y. Kurita u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 79, 5460 [1957].

⁶⁴⁾ W. Klemm, Chem. Ber. 90, 1051 [1957].

selbst hat man das Kernresonanzspektrum⁶⁵⁾ sowie die durch Strahlung angeregte Fluoreszenz⁶⁶⁾, die thermischen Eigenschaften⁶⁷⁾ und die Kristallstruktur⁶⁸⁾ der Azulene untersucht.

Absorptionsspektren von Azulen

Von den physikalischen Eigenschaften der Azulene beschäftigte man sich bisher vor allem mit ihrer Lichtabsorption. *Pl. A. Plattner* konnte zeigen, daß Alkyl-Substitution an geradzahligen Stellen des bicyclischen Systems eine Verschiebung der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet nach kürzeren Wellen, an ungeradzahligen dagegen nach längeren Wellen bewirkt. Diese sogenannte „*Plattnersche Regel*“, die auch eine theoretische Deutung fand, hat sich für die Konstitutionsermittlung von Alkyl-azulen überaus gut bewährt^{4).}

Im Gegensatz zur Lichtabsorption der Azulene im sichtbaren Gebiet sind ihre UV-Spektren meist recht ähnlich und erlauben selten Rückschlüsse auf die Stellung von Substituenten am bicyclischen System. Eine systematische Untersuchung der IR-Spektren von Azulenen wurde bisher nicht bekannt.

Von besonderem Interesse ist der Einfluß der verschiedensten Substituenten auf die Lichtabsorption dieser Verbindungen im sichtbaren Gebiet in Abhängigkeit von ihrer Stellung am Azulenkern.

Bereits die arylierten Azulene unterscheiden sich zum Teil in ihrem spektroskopischen Verhalten von den entspr. Alkyl-azulen. Während solche, die in 1(=3)-, 2- oder 5(=7)-Stellung eine Phenyl-Gruppe tragen, einen ähnlichen Verlauf der Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet wie die entspr. Alkyl-azulene zeigen und somit der *Plattnerschen Regel* gehorchen, bewirkt eine Phenyl-Gruppe in 6-Stellung einen entgegengesetzten Effekt, nämlich eine bathochrone Verschiebung der Absorptionsmaxima¹²⁾, und aromatische Substituenten in 4- bzw. 8-Stellung besitzen offenbar gar keinen Einfluß auf die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet, denn diese Azulene weisen keine Verlagerung der Maxima gegenüber denen des unsubstituierten Azulens auf⁶⁹⁾.

Bei polycyclischen Azulenen verursacht wachsende Annellierung eine bathochrome Verlagerung der Absorptionsbanden, doch bleibt das typische Azulen-Spektrum meist erhalten, d. h. die Elektronenverteilung wird weitgehend vom Azulen-System bestimmt. Weiter zeigte *W. Treibs*⁶⁰⁾, daß die optischen Verschiebungsregeln des bicyclischen Azulen-Systems auch für das tricyclische Benzazulen-System gültig sind.

Nitro-, Nitril- und Sulfo-Gruppen in 1- oder 3-Stellung bewirken eine hypsochrome Verschiebung der Maxima im Vergleich zu denen des unsubstituierten Azulens. Azulene mit entspr. Substituenten im 7-Ring sind noch nicht bekannt.

Substituenten, in denen eine Carbonyl-Gruppe in Konjugation zum Azulen-System steht, wie in den Azulenketonen, -aldehyden und -carbonsäuren, scheinen ganz allgemein eine der *Plattnerschen Regel* für Alkyl-Substituenten entgegengesetzte Verlagerung der Absorptionsbanden zu bewirken, d. h. sie wirken an geradzahligen Substitutionsstellen bathochrom, an ungeradzahligen hypsochrom^{4, 60)}.

Den Einfluß von Carbalkoxy-Gruppen, die über Methylen-Gruppen mit dem Azulen-System verbunden sind, auf die Lichtabsorption untersuchte *W. Treibs*⁶⁰⁾. Danach

ist im Spektrum des Azulen-5-essigsäureesters noch eine deutliche, gegenüber dem Azulen-5-carbonsäureestern zwar verminderte, hypsochrome Verschiebung der Banden zu erkennen; der β-(Azulen-5)-propionsäureester verhält sich dagegen wieder wie ein 5-Alkyl-azulen, d. h. die Absorptionsmaxima sind gegenüber denen des Azulens nach längeren Wellen verschoben.

E. Heilbronner und *R. Gerdil*⁷⁰⁾ untersuchten den Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und den sterischen Verhältnissen, die die Konjugation zwischen Azulen-kern und Carbonyl-Gruppe in 1-Azulen-ketonen beeinflussen.

Die bereits aus den chemischen Eigenschaften der 1- oder 3-Azulen-aldehyde geschlossene stark polare Struktur dieser Verbindungen wurde durch ihre spektroskopische Untersuchung^{55, 46)} bestätigt. Wie bei den Tropenen ist auch bei ihnen die Carbonyl-Frequenz im IR-Spektrum im Vergleich zu aromatischen Aldehyden nach längeren Wellenlängen verschoben. Ihr UV-Absorptionsspektrum ändert sich beim Übergang von einem unpolaren zu einem polaren Lösungsmittel nicht wesentlich und ebenfalls zeigen ihre Salze gegenüber den freien Aldehyden kein grundlegend verändertes UV-Spektrum. Man darf daher annehmen, daß diese Azulen-aldehyde bereits in unpolaren Medien in einer stark polaren Form vorliegen.

Arbeitsvorschriften

Darstellung von Azulen²⁸⁾: 187 g (1 Mol) *Zincke-aldehyd X* werden in 400 cm³ absol. Äthanol in der Wärme gelöst und zusammen mit 72,6 g (1,1 Mol) frisch dest. Cyclopentadien unter Eiskühlung zu einer Auflösung von 23 g Natrium in 400 cm³ absol. Äthanol gegeben. Dabei darf die Temperatur 20 °C nicht übersteigen. Die Reaktionslösung färbt sich dunkelrot und nach kurzer Zeit scheidet sich ein Kristallbrei ab, der abgesaugt und mit stark verd. Essigsäure, anschließend gut mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird aus Petroläther (60–70 °C) oder Äthanol umkristallisiert. Man erhält das Fulven XI in dunkelroten, verzweigten Nadeln vom Fp 112–112,5 °C. Ausbeute: 92% d.Th.

200 g des erhaltenen Fulvens XI werden mit 2 kg gut gereinigtem, vor allem hydrochlorid-freiem Benzidin gut vermischt, zu Tabletten verpreßt und in kleineren Anteilen (50–100 g) in ein Reaktionsgefäß eingeschleust, in dem etwa 400 g Benzidin vorgelegt sind und durch welches auf 250–300 °C überhitzter Wasserdampf durchgeleitet wird. Wenn die gesamte Fulven-Benzidin-Mischung umgesetzt ist, wird das Destillat durch Absaugen weitgehend vom Wasser befreit und die tiefblaue Kristallmasse nochmals einer Wasserdampf-Destillation mit Satt dampf unterworfen. Das dabei übergehende Azulen ist praktisch frei von Benzidin. Es wird in Petroläther aufgenommen und mehrmals mit verd. Salzsäure, anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Azulen-Lösung wird das Lösungsmittel in einer kleinen Kolonne abdestilliert. Das so erhaltene kristallisierte Azulen kann durch Vakuum-Sublimation vollständig gereinigt werden. Fp 99 °C; Ausbeute 71% der Theorie.

Diese Vorschrift kann sinngemäß auf die Darstellung von im 5-Ring substituierten Azulenen aus substituierten Cyclopentadienen und dem *Zincke-Aldehyd* übertragen werden.

Darstellung von 4.6.8-Trimethyl-azulen³⁴⁾: Zu einer Lösung von 22 g Cyclopentadien-natrium in 100 cm³ absol. Tetrahydrofuran gibt man in kleinen Anteilen 22,3 g 2.4.6-Trimethyl-pyridinium-perchlorat. Dabei steigt die Temperatur langsam an, soll jedoch 50 °C nicht übersteigen. Nach etwa 2 h wird die violette Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und dann mit Petroläther mehrmals extrahiert. Die vereinigten Petroläther-Auszüge wäscht man mit Wasser und trocknet sie anschließend über Calciumchlorid. Dann wird der Petroläther abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Dabei geht das violette 4.6.8-Trimethyl-azulen zwischen 90 und 100 °C über und erstarrt in der Vorlage. Das Destillat kristallisiert man aus Äthanol um. Violette Kristalle, Fp 82 °C; Ausbeute 60–65% der Theorie.

Darstellung von 1-Äthyl-4.6.8-trimethyl-azulen durch Alkylierung mit Triäthyl-oxonium-fluoborat⁴⁶⁾: Zu 10,8 g Triäthyl-oxoniumfluoborat, gelöst in 10 cm³ absol. Methylenchlorid, gibt man eine Lösung von 7,6 g 4.6.8-Trimethyl-azulen in 25 cm³ Methylenchlorid.

(Fortsetzung S. 429)

⁶⁵⁾ H. M. Frey, J. chem. Physics 25, 600 [1956].

⁶⁶⁾ G. R. Hunt u. I. G. Ross, Z. Naturforsch. 11a, 1043 [1956].

⁶⁷⁾ E. Kovats, Hs. H. Günthard u. Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta 38, 1912 [1956].

⁶⁸⁾ H. M. M. Robertson u. H. M. M. Shearer, Nature [London] 177, 885 [1956]; J. D. Bernal, ebenda 178, 40 [1956].

⁶⁹⁾ C. Bernhard, Diplomarbeit, Marburg 1957.

⁷⁰⁾ Helv. chim. Acta 39, 1996 [1956].

Tabelle 1. Seit 1954 beschriebene Azulene

Nr.	Verbindung	Fp u. Kp °C	Farbe Kristallform	Derivate Fp (TNB = Tri-nitrobenzolat)	Literatur	Spektren (1) UV, (2) vis, (3) IR
Kohlenwasserstoffe						
1	Azulen	99	blau-violette Blättchen	TNB. 165–166	8, 19, 20, 28)	(1) (2) 697, 662, 633, 603, 579 (3) 554, 533
2	1-Nitro-azulen	106,5–107,5	rote Nadeln		41)	(2) 572, 532, 402, 382 (3)
3	1,3-Dinitro-azulen	ca. 245 (Zers.)	orange Nadeln		41)	(1) (2) 452, 472, 480, 487, 500, 528, 538, 670
4	1,3-Diacetyl-amino-azulen	251–253	grüne Nadeln		41)	(1) (2) 653 (breites Maximum)
5	2-Chlor-azulen	91–92	violette Nadeln		37)	(1)
6	5-Chlor-azulen		blau		24)	(1) (2) 735, 695, 665, 628, 605
7	1,3-Dibrom-azulen	89–91	blaue Nadeln		41)	(1) (2) (3) 755, 730, 686, 675, 658, 625
8	2-Amino-azulen	92–93	rote Nadeln	Pikrat: 145 Acetat: 168–169	37)	(1) (3)
9	1-Methyl-azulen		blaues Öl	TNB. 155, 160 Pikrat 135	8, 18, 28)	(1) (2) 742 (738), 705, 670, 635, 611 (607), 587 (584)
10	1-Hydroxy-methyl-azulen	64–65	blaue Nadeln		46)	(2) 707, 639, 607, 586, 565
11	1-Dimethylamino-methyl-azulen		blaues Öl	Pikrat 132–134	56)	(2) 746, 695, 628, 609, 426
12	1-Isopropyl-azulen		blaues Öl	TNB. 114–115	28)	(2) 738, 705, 666, 635, 607, 580, 559
13	1-[2-Diäthylamino-isopropyl]-azulen	Kp 115–120 (0,001 Torr)	blaues Öl	TNB. 114	28)	(2) 738, 697, 666, 606, 578
14	1-[2-Piperidino-isopropyl]-azulen	Kp 130–135 (0,001 Torr)	blaues Öl	TNB. 116	28)	(2) 737, 696, 665, 605, 582
15	1-sek.-Butyl-azulen		blaues Öl	TNB. 102	28)	(2) 737, 698, 666, 610, 575
16	1-[1-Methyl-decyl]-azulen		blaues Öl	TNB. 73–74	28)	(2) 738, 698, 665, 610, 575
17	6-[1-Azulyl]-fulven	108–109	dunkelgrüne Kristalle		46)	(2) 792, 697, 631
18	1-Benzyl-azulen	72–74	blaue Nadeln	TNB. 96–97	15, 29)	(1) (2) (3) 728, 689, 656, 628, 604, 560, 536
19	1-[p-Dimethylamino-benzyl]-azulen	105	blaue Nadeln	TNB. 124	28)	(2) 730, 696, 660, 600, 580
20	1-Benzhydryl-azulen	94–95	blaue Kristalle	TNB. 141–142	28)	(2) 731, 669, 610, 572
21	1-Triphenyl-methyl-azulen	181–182	blaue Nadeln		48)	(2) 616 (breites Maximum)
22	1-Phenyl-azulen		blau	Bis-TNB. 88	57)	(2) (3) 737, 663, 606, 556
23	2-Methyl-azulen		blau	TNB. 135–136	13)	(1) (2) 678, 652, 634, 625, 615, 591, 568, 562, 551, 533, 523, 475
24	2-tert.-Butyl-azulen	74	blau-violette Blättchen	TNB. 154–155	29)	(2) 680, 655, 613, 565
25	4-Methyl-azulen		blau-violettes Öl	TNB. 177–178	58)	(2) 679, 643, 617, 590, 568, 544
26	4-Äthyl-azulen		blaues Öl	TNB. 146–147,5	58)	(2) 674, 640, 615, 587, 566, 545
27	4-n-Butyl-azulen		blaues Öl	TNB. 93	58)	(2) 680, 645, 618, 590, 570, 549
28	4-tert.-Butyl-azulen	98–99	violett-blaue Kristalle	TNB. 142–143	46)	(2) 684, 648, 623, 592, 569, 547
29	4-Phenyl-isopropyl-azulen		blaues Öl		58)	(2) 699, 662, 632, 604, 581, 562
30	4-Benzyl-azulen	55–57	violett-blaue Kristalle	TNB. 125–127	46)	(2) 673, 617, 572, 553
31	4- α -Thienyl-azulen		blaues Öl	TNB. 99,5–100	46)	(2) 716, 673, 648, 618, 597, 574
32	4- α -Pyridyl-azulen		violett-blaues Öl	Pikrat: 167–169	46)	(2) 700, 639, 590
33	4-Phenyl-azulen	Kp 96–97 (0,001 Torr)	blaues Öl	TNB. 86	58)	(2) 699, 662, 634, 604, 583, 561
34	4-[p-Dimethylaminophenyl]-azulen	121–122	grüne Nadeln	TNB. 157	58)	(2) 685, 648, 624, 595, 574, 554
35	4- α -Naphthyl-azulen	182–183	violett-blaue Kristalle		46)	(2) 700, 658, 636, 607, 585, 563, 544
36	5-Methyl-azulen	27	blaue Blättchen	TNB. 144	31)	(2) 680, 648, 615, 595, 565, 547
37	5-Isopropyl-azulen		blaues Öl	TNB. 116	37)	(2) (3)
38	5-Isopropenyl-azulen		blaues Öl	TNB. 85–86	50)	(2) 715, 669, 647, 615, 590, 561, 545
39	5-Phenyl-azulen	98–99	glänzend, blaue Schuppen	Bis-TNB. 101–102	19)	(2) 713, 673, 646, 613, 591, 567, 548
40	5- β -Naphthyl-azulen	126–129	tiefblaue Rhomb.	Bis-TNB. 191	19)	(2) 712, 672, 645, 614, 591, 567, 548
41	6-Methyl-azulen	82	blau-violette Kristalle	TNB. 141–142	31)	(2) 680, 645, 615, 591, 567, 545
42	6-Isopropyl-azulen	46	blaue Kristalle	TNB. 122–123	37)	(2) (3)

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Nr.	Verbindung	Fp u. °C	Farbe Kristallform	Derivate Fp (TNB = Tri-nitrobenzolat)	Literatur	Spektren (1) UV, (2) vis, (3) IR
43	6-Isopropyl-2-amino-azulen	75–77	rote Nadeln	Acetat: 177	³⁷⁾	
44	6-Isopropyl-2-chlor-azulen	68	violette Kristalle		³⁷⁾	
45	6-Phenyl-azulen	150	tiefblaue Kristalle		¹²⁾	(2) 711
46	1-Methyl-3-isopropyl-azulen		blaues Öl	TNB. 122–125	²⁹⁾	(2) 775, 750, 700, 670, 640, 612, 585, 560
47	1,4-Dimethyl-azulen		blaues Öl	TNB. 178	⁵⁸⁾	(2) 719, 690, 649, 625, 596, 572, 548
48	1,5-Dimethyl-azulen		blau	TNB. 151–152,5	^{21, 18)}	(1) (2) 765, 715, 681, 650, 622, 602, 565, 545
49	1-Methyl-5-isopropyl-azulen		blau	TNB. 137,5–138	¹⁸⁾	(1) (2) 765, 705, 680, 645, 621, 602, 596, 566
50	2,5-Dimethyl-azulen		violett-blau	TNB. 149–150,5	¹⁸⁾	(1) (2) 693, 668, 655, 628, 603, 578, 558, 545, 480
51	2-Methyl-5-isopropyl-azulen		violett-blau	TNB. 113–114,5	¹⁸⁾	(1) (2) 688, 663, 655, 625, 600, 575, 545, 485
52	4,7-Dimethyl-azulen		violett-blau Kristalle	TNB. 161–162	²¹⁾	(2) 630, 580, 561
53	4,8-Dimethyl-azulen	69	violette Nadeln	TNB. 180	^{58, 21)}	(2) 659, 624, 602, 573, 557
54	4,8-Dimethyl-6-hydroxy-azulen	149–151	rote Kristalle		³⁴⁾	(2) 503
55	4,8-Dimethyl-6-methoxy-azulen	100–101	rote Kristalle	TNB. 126–127	³⁴⁾	(2) 605, 515
56	4,8-Dimethyl-6-äthoxy-azulen	88–89	rote Kristalle	TNB. 118–119	³⁴⁾	(2) 607, 513
57	4-Methyl-8-phenyl-azulen		blaues Öl		⁵⁸⁾	(2) 682, 621, 575
58	4,8-Diphenyl-azulen	177–178	dunkelblaue Nadeln		⁵⁸⁾	(2) 699, 660, 634, 604, 583, 557
59	4,8-Bis-[p-Dimethylamino-phenyl]-azulen	252–253	dunkelgrüne Kristalle		⁵⁸⁾	(2) 678, 620, 576
60	1,4-Dimethyl-7-äthyl-azulen (Chamazulen)		blaues Öl	TNB. 132	^{7, 33)}	(2) (3) 736, 699, 665, 633, 605, 580, 555
61	1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen (Guajazulen)	31	blaue Kristalle	TNB. 151,5	²¹⁾	(2) 655, 605
62	3-Nitro-guajazulen	73–74	fast schwarze Platten		⁴²⁾	
63	2,3(5,6)-Dihydroxy-guajazulen	173–174	rote Nadeln		⁶¹⁾	(2) 620, 565, 529
64	1-Äthyl-4-methyl-7-isopropyl-azulen		blau	TNB. 111	⁷⁾	
65	1-Methyl-4-äthyl-7-isopropyl-azulen		blau	TNB. 117	⁷⁾	
66	2-Isopropyl-4,5-dimethyl-azulen		violett-blaues Öl	TNB. 134–135	¹⁶⁾	(1) (2) 672, 609, 575, 563, 545
67	3-Isopropyl-4,5-dimethyl-azulen		blau	TNB. 105	¹⁶⁾	(1) (2) 736, 695, 660, 630, 600, 583, 562, 548
68	1(8)-Isopropyl-4,8(1,4)-dimethyl-azulen		blau	TNB. 147–148	²¹⁾	(2) 635, 610, 585
69	2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen (Vetivazulen)		violettes Öl	TNB. 151–152	⁵⁸⁾	(2) 644, 627, 587, 544
70	4,6,8-Trimethyl-azulen	82	violette Blättchen	TNB. 173–174	³⁴⁾	(2) 649, 588, 565, 547
71	4-Methyl-6,8-diphenyl-azulen		blau		³⁴⁾	(2) 680, 618, 579
72	1,2,3-Triphenyl-azulen	215,5–216	blaue Kristalle		²³⁾	
73	1-Äthyl-4,6,8-trimethyl-azulen	Kp 82–88 (5·10 ⁻⁴ Torr)	violett-blau ÖL	TNB. 148–149	⁴⁶⁾	(2) 680, 575
74	1-Hydroxymethyl-4,6,8-trimethyl-azulen	119–120	blauro-violette Nadeln	TNB. 144–145	⁴⁶⁾	(2) 683, 647, 589, 548
75	1-Dimethylaminomethyl-4,6,8-trimethyl-azulen	54–55	violette Kristalle	TNB. 96,5–98	⁵⁶⁾	(2) 704, 650, 590, 570, 415
76	6-[4,6,8-Trimethyl-azulyl-1]-fulven	125–126	dunkelbraune Kristalle		⁴⁶⁾	(2) 422, 343
77	2,4,6,8-Tetramethyl-azulen	100–101	blauro-violette Nadeln	TNB. 211–212	³⁴⁾	(2) 626, 608, 558, 533
78	3,3'-Di-guajazulyl-methan	190–191	schwarze, glänzende Kristalle		⁵⁷⁾	
79	1,1'-Di-4,6,8-trimethyl-azulyl-methan	194–196	blaue Kristalle		⁵⁶⁾	(2) 740, 468
80	3,3'-Di-guajazulenyl-äther	200–201	blaue Kristalle		⁶¹⁾	(2) 730, 675, 623

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Nr.	Verbindung	Fp u. Kp °C	Farbe Kristallform	Derivate Fp (TNB = Tri-nitrobenzolat)	Literatur	Spektren (1) UV, (2) vis, (3) IR
Carbonyl-Verbindungen						
81	Azulen-aldehyd-1		rot-violettes Öl	Semicarbazon: 217	⁵⁰⁾	(1) (2) 649, 619, 589, 564, 542, 528, 513
82	1-Methyl-azulen-aldehyd-3	72–73	violett-schwarze Kristalle	Semicarbazon: 209–210	⁵⁰⁾	(2) 691, 661, 624, 600, 571, 556, 536
83	4-Methyl-7-isopropyl-azulen- aldehyd-1	88,5–89,5	grau-schwarze Nadeln	2,4-Dinitro- phenylhydra- zon: 281	⁶¹⁾	(1) (2) 680, 620, 572
84	4,6,8-Trimethyl-azulen- aldehyd-1	106–107	rote Kristalle	Semicarbazon: 231–233	⁵⁰⁾	(2) 613, 520
85	Vetiv-azulen-aldehyd-1	57–58	rote Kristalle		⁴⁹⁾	(2) 522
86	Guajazulen-aldehyd-3	85–86	braun-schwarze Nadeln	Semicarbazon: 195–196	^{49, 50)}	(2) 680, 571
87	Isoguajazulen-aldehyd-1	124–125	rote Kristalle		⁴⁹⁾	(2) 522
88	4-Methyl-7-isopropenyl- azulen-aldehyd-1 (Lactaroviolin)	57–58	dunkelrote Nadeln	Semicarbazon: > 155 ° (Z.)	^{50, 55)}	(1) (2) (3) 633, 577, 538
89	1-Acetyl-azulen		rot-violettes Öl	Semicarbazon: 218, 229–230	^{50, 44)}	(2) 652, 622, 593, 545
90	5-Acetyl-azulen	39	schwarz-violette Nadeln	Semicarbazon: 217–225 (Zers.)	¹⁹⁾	(2) 681, 647, 620, 592, 568, 548, 527
91	5-Benzoyl-azulen	122–123	schwarz-violette Nadeln		¹⁹⁾	(2) 685, 647, 622, 593, 571, 553
92	3-Benzoyl-guajazulen	121,5	dunkelblaue Säulen		⁶¹⁾	(2) 680, 610, 570
93	1-Acetylamino-3-acetyl-azulen	202 (Zers.)	grüne Nadeln		⁴¹⁾	(1) (2) 575
94	1,3-Diacetyl-azulen	185–188	rote Nadeln	Semicarbazon: 184–185	⁴¹⁾	(3)
Carboxyl-Verbindungen						
95	Azulen-1-carbonsäure- methylester	58,5 °	violette Kristalle		⁶⁰⁾	(2) 648, 587, 564, 544
96	Azulen-1-carbonsäure- äthylester		violettes Öl		³³⁾	(2) 650, 586, 567, 541
97	Azulen-1-carbonsäure-amid	181–182	dunkel-violette Blättchen		⁵⁶⁾	(2) 680, 660, 610, 580, 520
98	Azulen-1-nitril	55	violette Kristalle		⁵⁸⁾	(2) 668, 639, 604, 579, 556, 538, 520
99	2-Amino-3-cyano-azulen-1- carbonsäure-äthylester	135–137	orange Kristalle		³⁷⁾	(1) (2) 445 (3)
100	3-Nitro-azulen-1-carbonsäure- methylester	146	rote Nadeln		⁴¹⁾	(1) (2) 503
101	3-Acetyl-azulen-1- carbonsäure-methylester	118–119	rote Kristalle		⁴¹⁾	(1) (2) 498
102	3-Acetylamino-azulen-1- carbonsäure-methylester	206	blaue Nadeln		⁴¹⁾	(1) (2) 583
103	2-Amino-azulen-1-carbon- säure-äthylester		rotes Öl	Acetat: 140–141,5	³⁷⁾	
104	4,6,8-Trimethyl-azulen-1-nitril	120–121	rote Nadeln		⁵⁶⁾	(2) 612, 554, 537, 520
105	Guajazulen-3-nitril				⁴⁹⁾	(2) 580
106	Isoguajazulen-1-nitril				⁴⁹⁾	(2) 535
107	4,6,8-Trimethyl-azulen-1- acrylsäure	154–155	rote Kristalle		³³⁾	(3)
108	β-[4,6,8-Trimethyl-azulen-1]- äthylene-α,α-dicarbonsäure- äthylester	111–112	tiefdunkelrote Nadeln		⁴⁶⁾	(2) 554, 400
109	Azulen-5-carbonsäure- äthylester		rotviolett		⁶⁰⁾	(2) 680, 645, 615, 590, 565, 540
110	1-Nitro-azulen-5-carbonsäure- äthylester	168			⁴²⁾	
111	1-Methoxy-3-nitro-azulen- 5-carbonsäure-äthylester	164–165			⁴²⁾	
112	Azulen-5-essigsäure-äthylester	Kp117(1Torr)	blau-violettes Öl		⁶⁰⁾	(2) 693, 665, 639, 600, 581, 557
113	β-[Azulen-5]-propionsäure- äthylester		blau-violettes Öl		⁶⁰⁾	(2) 713, 670, 645, 616, 590, 572
114	γ-[Azulen-5]-buttersäure- äthylester		blau-violettes Öl		⁶⁰⁾	(2) 712, 670, 644, 614, 590, 569
115	Azulen-6-carbonsäure- äthylester		blau		⁶⁰⁾	(2)

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Nr.	Verbindung	Fp u. Kp °C	Farbe Kristallform	Derivate Fp (TNB = Tri-nitrobenzolat)	Literatur	Spektren (1) UV, (2) vis, (3) IR
116	Guajazulen-essigsäure-äthylester		blaues Öl		⁶⁰⁾	(2) 590 (breites Maximum)
117	Azulen-1,3-dicarbonsäure-methylester	171	rote Kristalle		⁴¹⁾	(1) (2) 511
118	Azulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester	120–121	rote Kristalle		³⁷⁾	
119	2-Amino-azulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester	93–94	orange-gelbe Prismen	Styphnat.: 147–150	³⁷⁾	(1) (2) (3) 465
120	2-Hydroxy-azulen-1,3-dinitril			Acetat: 190–191	³⁷⁾	(3)
121	2-Amino-5-isopropyl-azulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester	68–69	orange Nadeln		³⁷⁾	
122	5-Isopropyl-azulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester	61	tief-rote Nadeln		³⁷⁾	
123	6-Isopropyl-azulen-1,3-dicarbonsäure-diäthylester	106	rote Nadeln		³⁷⁾	(1)
124	2-Amino-6-isopropylazulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester		orange-gelbe Nadeln	Pikrat 128	³⁷⁾	(1) (2) 450
125	2-Chlor-6-isopropyl-azulen-1,3-dicarbonsäure-äthylester	55–56	rote Prismen		³⁷⁾	
126	Azulen-1,5-dicarbonsäure-1-methylester-5-äthylester	102	violettblaue Nadeln		⁶⁰⁾	(2) 637, 583, 556, 537
127	Azulen-1,7-dicarbonsäure-1-methylester-7-äthylester	71–72	violettblaue Kristalle		⁶⁰⁾	(2) 638, 583, 558, 537
Poly cyclische Azulene						
Kohlenwasserstoffe						
128	1,2-Benzazulen	176; 192	grüne Blättchen	TNB. 153	^{11, 19, 28)}	(1) (2) (3) 778, 747, (742), 680, 656, 615, 565
129	5-Phenyl-1,2-benzazulen	215–216	grüne Schuppen	TNB. 147–148	¹⁹⁾	(2) 793, 760, 694, 627, 572, 532
130	10,11-Dimethyl-1,2-benzazulen	200–200,5	olivgrüne Kristalle		¹⁷⁾	(2) 685, 620, 570 (1)
131	4,5-Benzazulen	46–47	dunkelgrüne Blättchen	TNB. 184–185	¹¹⁾	(1) (2) (3) 798 (690), 616, 595, 575
132	5,6-Benzazulen	159	tiefblaue Blättchen	TNB. 138	^{11, 31)}	(1) (2) (3) 678, 667, 643, 612, 603, 581, 557, 541, 526
133	1,8-Cycloheptenoazulen	47–48	blaue Kristalle	TNB. 137–139 133–134	^{9, 10)}	(1) (2) 730, 660, 630, 605, 586
134	Cycloheptaacenaphthylen	142,5–143,5	dunkelrote Krist.	TNB. 228–230	¹⁴⁾	(1) (2) (3)
135	Heptacyclisches Azulen		blaue Flocken		¹⁸⁾	(2) 695, 632, 588
Carboxyl-Verbindungen						
136	1,2-Benzazulen-3-carbonsäure-äthylester		blau-violett	TNB. 155–156	⁶⁰⁾	(2) 732, 705, 645, 587, 544, 500
137	1,2-2'-Methyl-benzazulen-6-carbonsäure-methylester	174	grüne Kristalle		⁶⁰⁾	(2) 855, 825, 740, 660, 602, 550
138	1,2-Benzazulen-3-nitro-6-carbonsäure-methylester	189			⁴²⁾	
139	1,2-Benzazulen-3,6-dicarbonsäure-diäthylester	128	braunrote Spieße		⁶⁰⁾	(2) 789, 690, 637, 587, 535
140	1,2-Benzazulen-3-essigsäure-äthylester-6-carbonsäure-äthylester		blaues Öl		⁶⁰⁾	(2) 750, 669, 608, 555
141	3-Fluorenyl-1,2-benzazulen-6-carbonsäure-äthylester	176	blaue Kristalle		⁶⁰⁾	(2) 855, 750, 665, 610
142	Di-4,5-7,8-trimethylen-azulen-6-carbonsäure-äthylester	141,5–142,0	ultramarinblaue Nadeln	TNB. 133–134	¹⁸⁾	(2) 696, 630, 587–594
143	Heptacyclischer Azulen-carbonsäure-äthylester		grünlich-blau, glasartig		¹⁸⁾	(1) (2) 682, 626, 579

Dann wird die Reaktionsmischung langsam auf 110 °C erwärmt, wobei das Lösungsmittel zusammen mit Diäthyläther abdestilliert.

Nach etwa 1 h läßt man erkalten und löst dann das schwach gelb gefärbte Reaktionsprodukt (XVIII) in wäßrigem Aceton auf. Das dabei entstehende violettblaue 1-Äthyl-4,6,8-trimethyl-azulen wird in Petroläther aufgenommen. Nach mehrmaligem Waschen der Petroläther-Lösung mit Wasser wird diese über Calciumchlorid getrocknet und schließlich an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Das Eluat befreit man vom Petroläther und destilliert den Rückstand im Hochvakuum. Dabei

geht das 1-Äthyl-4,6,8-trimethylazulen bei 82–88 °C ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr) als violett blaues Öl über; Ausbeute 83 % der Theorie.

Darstellung von 1-Azulen-aldehyd⁴⁶⁾: 43,5 g Phosphoroxychlorid werden unter Eiskühlung langsam zu 125 cm³ frisch destilliertem Dimethylformamid gegeben. Unter kräftigem Rühren und Kühlung auf etwa 10 °C läßt man diese Mischung allmählich in eine Lösung von 32 g Azulen in 200 cm³ Dimethylformamid eintropfen. Nach etwa 15 min wird die rot gefärbte Reaktionsmischung in ca. 2,5 l Eiswasser, in dem 150 g Natriumacetat gelöst sind, gegeben. Die klare rote Lösung macht man alkalisch und

extrahiert sie mehrmals mit Äther. Die vereinigten Äther-Auszüge werden mehrere Male mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers hinterbleibt ein rotviolettes Öl, das zur weiteren Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert wird. Elutionsmittel: Äther oder Chloroform. Ausbeute 90% der Theorie. Analog hierzu lassen sich auch die Aldehyde anderer Azulene herstellen.

Darstellung von 1-Dimethylamino-methyl-azulen⁵⁶): 1,28 g N,N'-Tetramethyl-diamino-methan, 0,38 g Paraformaldehyd, 3,3 g Eisessig und 3,2 g Azulen werden zusammen in 100 cm³ Benzol gelöst und etwa 24 h auf 40–45 °C erhitzt. Danach versetzt man die Reaktionsmischung mit 2 n Essigsäure, trennt vom Benzol ab und macht die wäßrige Phase alkalisch. Dann wird das tert. Amin in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Phase an einer Aluminiumoxyd-Säule sorgfältig chromatographiert. Die Aminomethyl-Verbindung des Azulens erhält man schließlich als blaues Öl. Ausbeute 66% der Theorie.

Darstellung von 4-Methyl-azulen aus Azulen und Lithiummethyl⁵⁸): In eine Lösung von 45 g Azulen in 150 cm³ absol. Äther werden unter Reinst-stickstoff und intensivem Rühren 260 cm³ einer 1,37 molaren Lösung von Lithiummethyl in absol. Äther langsam eingetropft. Unter leichter Erwärmung entfärbt sich die Lösung allmählich und ein feinkristalliner, gelb-brauner Niederschlag scheidet sich ab. Nach Beendigung der Reak-

tion wird der Niederschlag (Diätherat von XXVI) gut im Äther suspendiert und bei –20 °C gibt man 50 cm³ Methanol zu dieser Mischung. Dabei entsteht XXVII, welches, ohne isoliert zu werden, durch Zugabe von 150 g Chloranil zunächst bei –20 °C, später bei Zimmertemperatur dehydriert wird. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei langsam blau. Nach ca. 12 h verdünnt man mit 1 l Petroläther und schüttelt die Mischung mit 4 proz. Kalilauge so lange aus, bis die wäßrige Schicht völlig farblos ist. Die Petroläther-Phase wird mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach der Reinigung der 4-Methyl-azulen-Lösung an einer Aluminiumoxyd-Säule wird der Petroläther abgedampft und man erhält ein blau-violettes Öl. Ausbeute 61% der Theorie.

Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler danke ich sehr herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die Gewährung von Mitteln zu Dank verpflichtet. Meinen an diesen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern, den Herren K. Asmus, C. Bernhard, H. Dohm, K. H. Heinlein, H. Kaiser, W. Senf und H. Weldes, möchte ich auch an dieser Stelle danken.

Eingegangen am 24. Januar 1958 [A 869]

Absorptionsspektrum und Koordination allochromatisch durch Cr³⁺ gefärbter natürlicher und synthetischer Einkristalle und Kristallpulver

Von Prof. Dr. A. NEUHAUS*) und Dr. W. RICHARTZ, Bonn

Mineralogisch-petrologisches Institut und Museum der Universität

Es wird die Theorie der Absorptionsspektren farbgebender Komplex-Ionen (Hartmann-Bethe) am Beispiel des Cr³⁺ auf Kristalle angewendet. Es ergab sich, daß Cr³⁺ ausschließlich in oktaedrisch bzw. quasi-oktaedrisch koordinierte Gitterpositionen eingeht und daß der Rot-Violett-Grün-Farbwechsel des Cr³⁺ in Kristallen auf Verengung bzw. Aufweitung des (CrX₆)-Komplexes als Folge seines Polarisationswechselspiels mit verschiedenartigen benachbarten Zentralionen (Si, Be, S, Mg) beruht. Zur Erhöhung dieses Befundes wurden Spinell und Al₂O₃, bei konstantem Cr-Gehalt, durch Al-Ga-Austausch sukzessiv aufgeweitet und ihre Farbkurven bestimmt. Es wird gezeigt, daß Cr³⁺ als subtiler Indikator für unterschiedliche Gitterpositionen Al-Ga-haltiger Kristalle dienen kann.

Einführung

Auf Grund eines neueren theoretischen Ansatzes¹⁾ zur Deutung der Absorptionsspektren farbgebender Komplexe-Ionen und der großen Fortschritte auf dem Gebiet der Einkristallzüchtung²⁾ wurde das alte Problem der Färbung von Kristallen und Mineralen durch farbgebende Fremdionen seit 1952 experimentell erneut aufgegriffen. Als erstes Teilergebnis wurde über Cr³⁺ als färbendes Zentralion in Al-haltigen Gittern und insbesondere über die Ursache des Rot-Grün-Farbwechsels von Kristallen mit diadochem Austausch von Al durch Cr berichtet^{3a,d)}. Hierbei ergab sich, daß alle untersuchten, durch Cr³⁺ gefärbten Kristallarten, wie die Theorie (Bethe⁴); Hartmann für oktaedrische Koordinationskomplexe verlangt, unabhängig von der Farbe (rot-rotviolett-grün) eine im wesentlichen einheitliche Gestalt der Absorptionskurve mit den von der Theorie geforderten zwei markanten Normalbanden im Sichtbaren lieferten³⁾. Eine visuell grüne Gruppe:

Smaragd, Uwarowit (Chromgranat), Fuchsit (Cr-Muskovit), Cr-Diopsid, Smaragdit, Cr-Mullit u. a. mit Maxima bei ~ 615 m μ bzw. ~ 420 m μ und eine rote Gruppe: Rubin, MgAl-Spinell, ZnAl-Spinell, KCr-Alaun, Kämmererit (Cr-Chlorit) u. a. mit Maxima bei ~ 555 m μ bzw. ~ 400 m μ ^{1,3a)}. Diese Gleichförmigkeit der Absorptionskurven im allgemeinen und ihre Unterschiedlichkeit im speziellen läßt sich a) aus der Symmetrie des Koordinationspolyeders um Cr³⁺, b) aus den Polarisations-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Zentralionen und Liganden und c) aus den Abständen zwischen den letzteren gut verstehen^{3a,d)}. Hierauf ergibt sich Grünfärbung, wenn außer Al und Cr noch ein starker polarisierendes Zentralion im Gitter vorhanden ist, z. B. das Si⁴⁺ der Silicate (entsprechend Be²⁺ im Al₂BeO₄) und Rotfärbung, wenn solche starken, die (Al,Cr)-Gruppen kontrapolarisierenden Zentralionen fehlen oder wenn die (Al,Cr)-Gruppen durch Aufweitung der benachbarten Tetraederlücken zusammengepreßt werden, wie beim Mg- und Zn-Spinell. Danach erklärt sich der Rot-Grün-Wechsel der Komplexfarbe des Cr³⁺ in Kristallen also nicht durch die Verschiedenartigkeit der Koordination des Cr³⁺ in der 2. Sphäre⁵), sondern durch das Polarisationswechselspiel der beteiligten Kationen auf die (AlX₆)-Gruppierung³⁾.

*) Nach einem Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung Berlin am 4. Oktober 1957 (vgl. diese Ztschr. 69, 718 [1957]).

¹⁾ H. Hartmann: Theorie der chem. Bindung auf quantentheoret. Grundlage, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954; H. Hartmann u. H. L. Schläfer, diese Ztschr. 66, 768 [1954]; H. Hartmann u. H. H. Kruse, Z. physik. Chem., N. F. 5, 9 [1955]; H. L. Schläfer, ebenda 11, 65 [1957].

²⁾ A. Neuhaus, Chemie-Ing.-Techn. 28, 155, 350 [1956].

³⁾ a) A. Neuhaus u. W. Schilly, Z. dtsch. Ges. Edelsteinkunde (Festheft K. Schloßmacher v. 10. 7. 1957). — b) W. Schilly, Fortschr. Mineralog. 33, 122 [1955]. — c) K. Brenner, Dissert., Bonn 1955. — d) A. Neuhaus, Fortschr. Mineralog. 36 [1958], im Druck.

⁴⁾ H. Bethe, Ann. Physik (5) 3, 133 [1929].

⁵⁾ E. Thilo: Miscellanea Academica Berolinensis, Akademie-Verlag, Berlin 1950; Z. anorg. Chem. 279, 2 [1950]; Naturwissenschaften 37, 399 [1950]; Chem. d. Erde 17, 165 [1954/55].