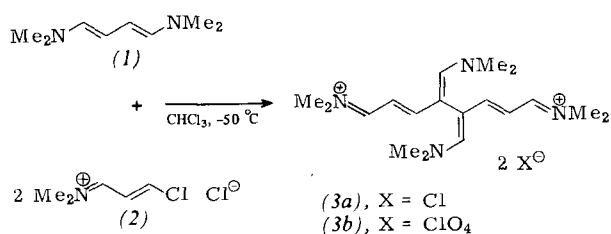


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese des 5,5'-Biazulenyls^[**]

Von Manfred Hanke und Christian Jutz^[*]

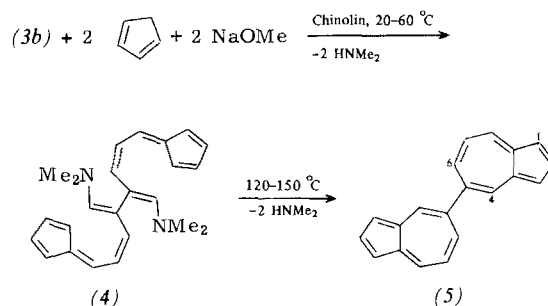
Die Ziegler-Hafner-Synthese^[1] mit dem Pentamethinium-Salz (3b) ermöglicht den gezielten Aufbau des bisher unbekannten 5,5'-Biazulenyls (5). Bei der Umsetzung von (3b) mit Cyclopentadien und Natriummethanolat in Chinolin unter Stickstoff bildet sich das tiefrote Bisfulven (4), das in situ



thermisch unter Abspaltung von Dimethylamin^[2] zu (5) cyclisiert. – Die doppelte elektrophile Substitution von 1,4-Bis(dimethylamino)-1,3-butadien (1)^[3] (das sich dabei wie zwei nicht miteinander gekoppelte Enamin-Einheiten verhält) mit 3-Chlorallyliden(dimethyl)ammonium-chlorid (2) und anschließend mit HClO₄ führte in mäßigen Ausbeuten zu (3b). Das Salz (2) wurde in üblicher Weise aus 3-Dimethylaminopropenal mit Oxalylchlorid erzeugt.

Die Struktur von (5) wird durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt. Das Signalmuster der Ringprotonen in (5) stimmt nahezu mit demjenigen von 5-Methylazulen^[4] überein, wobei erwartungsgemäß die zur Verknüpfungsstelle benachbarten Protonen 4 (4') und 6 (6') gegenüber denen von 5-Methylazulen um δ=0.29 bzw. 0.21 entschirmt bei tieferem Feld erscheinen. Das UV-Spektrum von (5) zeigt eine relativ intensive, langwel-

lige ¹L_b-Bande mit Schwingungsstruktur und davon abgesetzt eine bemerkenswert langwellige Vorbande bei 716 nm.



Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): 12 g (0.12 mol) 3-Dimethylaminopropenal in 250 ml Chloroform werden unter Rühren bei –30 °C tropfenweise mit 8.7 ml (0.10 mol) Oxalylchlorid in 50 ml Chloroform versetzt. Unter Gasentwicklung (CO, CO₂) scheidet sich ein Brei von (2) aus, in den man nach weiteren 15 min und Kühlung auf –50 °C 7.0 g (0.05 mol) (1) in 50 ml Chloroform unter Rühren eintropft. Die tiefrote Lösung wird noch 2 h gerührt, zuletzt ohne Außenkühlung, dann mit 10 ml Ethanol versetzt und im Vakuum ohne Erwärmen eingeeengt. Das rohe Diperchlorat (3b) fällt nach Zugabe von 14.3 g 70proz. HClO₄ in 30 ml Ethanol und ca. 700 ml Ether als zähflüssiges, dunkles Öl aus. Nach mehrmaligem Waschen mit Ether und Abdekantieren der Etherschicht nimmt man in wenig Acetonitril auf und gibt Ethanol bis zur beginnenden Trübung zu. Wenn sich kristallines (3b) abzuschneiden beginnt, fügt man sehr langsam und in kleinen Portionen Ether zu. Umkristallisieren des noch dunklen Farbsalzes aus Ethanol unter Zugabe von Aktivkohle ergibt 11.3 g (45 %) reines (3b), gelbe Nadeln, Fp=219–223 °C (Zers.); ¹H-NMR ([D₆]-DMSO, TMS int.): δ=3.00 (s, 12 H, N–Me), 3.28 (s, 12 H, N–Me), 5.33 (dd, J=12 Hz, 2 H), 7.40 (d, J=12 Hz, 2 H), 7.63 (s, 2 H), 7.77 (d, J=12 Hz, 2 H); UV (Ethanol): λ_{max} (log ε)=413 nm (5.00).

Synthese von (5): 2.0 g (4 mmol) (3b) in 20 ml Chinolin werden unter reinem Stickstoff nach Zugabe von 0.58 g (8.8 mmol) Cyclopentadien unter Rühren mit 8 mÄquiv. einer ca. 3 N Natriummethanolat-Lösung in Methanol versetzt. Die tiefdunkelrote Reaktionsmischung wird 36 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 60 °C gerührt, dann je 3 h auf 120 °C und 150 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Chinolins bei ca. 1 Torr nimmt man den dunklen Rückstand in CH₂Cl₂ auf, filtriert und schüttelt Chinolin-Reste mit 1 N HCl und Wasser aus. Die Chromatographie erst in CH₂Cl₂, dann in n-Hexan an Al₂O₃ (neutral, Akt. II) ergibt aus dem blauen Eluat 0.21 g (21 %) blauschwarze, kleine Kristalle, Fp=106 °C; ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ=6.88 (dd, J_{6,7}=J_{7,8}=10 Hz, 2 H, H-7/7'), 7.27 (d, J_{1,2}=J_{2,3}=4 Hz, 4 H, H-1/1', H-3/3'), 7.56 (d, J_{6,7}=10 Hz, 2 H, H-6/6'), 7.72 (t, J_{1,2}=J_{2,3}=4 Hz, 2 H, H-2/2'), 8.07 (d, J_{7,8}=10 Hz, 2 H, H-8/8'), 8.41 (d, J_{4,6}=2 Hz, 2 H, H-4/4'); UV (Ethanol): λ_{max} (log ε)=274 (4.49), 304 (4.78), 382 (4.20), 594 (3.04), 615 (3.03), 645 (3.04), 716 nm (2.74).

Eingegangen am 17. November 1978 [Z 150]

[*] Prof. Dr. C. Jutz, Dipl.-Chem. M. Hanke

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] K. Ziegler, K. Hafner, Angew. Chem. 67, 301 (1955); DBP 942 326 (1956); K. Hafner, Justus Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957).

[2] C. Jutz, Top. Curr. Chem. 73, 127 (1978).

[3] M. F. Fegley, N. M. Bortnick, C. H. McKeever, J. Am. Chem. Soc. 79, 4143 (1957).

[4] D. Meuche, B. B. Molloy, D. H. Reid, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 46, 2483 (1963).