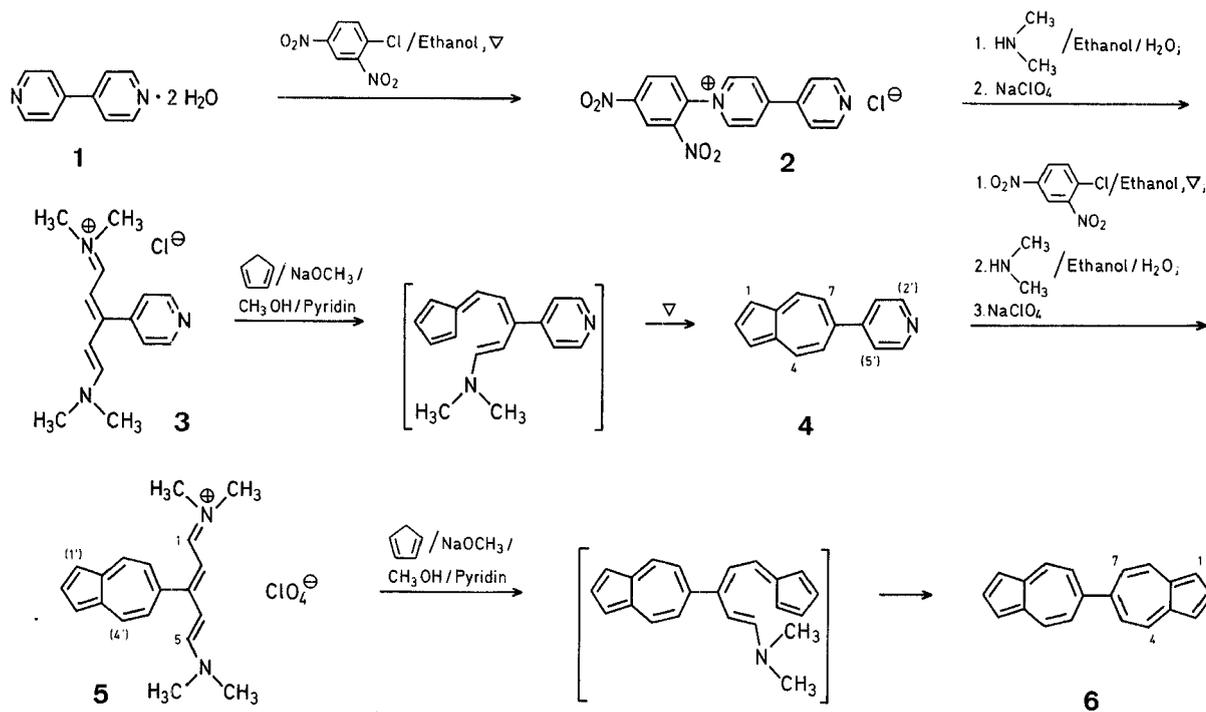


Synthese von 6,6'-Biazulenyl

Manfred HANKE, Christian JUTZ

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

Nach der Synthese des 5,5'-Biazulenyls¹ ist uns jetzt die Herstellung des bisher unbekanntenen 6,6'-Biazulenyls (**6**) gelungen. 4,4'-Bipyridin (**1**) reagiert mit 2,4-Dinitrochlorobenzol (auch im Überschuß) ausschließlich unter Monoquaternisierung zu 4-(2,4-Dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium-chlorid (**2**), dessen Ringöffnung² mit Dimethylamin bei anschließender Zugabe von Natrium-perchlorat *N,N*-Dimethyl-5-dimethylamino-3-(4-pyridyl)-2,4-pentadieniminium-perchlorat (**3**) ergibt. Die Umsetzung von **3** mit Cyclopentadien und Natrium-methoxid in Pyridin führt in einer Ziegler-Hafner-Synthese³ zu 6-(4-Pyridyl)-azulen (**4**), das mit 2,4-Dinitrochlorobenzol in 4-(6-Azulenyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)-pyridinium-chlorid übergeführt wird; dessen Ringöffnung mit Dimethylamin und anschließende Zugabe von Natrium-perchlorat ergibt *N,N*-Dimethyl-3-(6-azulenyl)-5-dimethylamino-2,4-pentadieniminium-perchlorat (**5**). Reaktion von **5** mit Cyclopentadien und Natrium-methoxid führt in einer zweiten Ziegler-Hafner-Synthese zu 6,6'-Biazulenyl (**6**).



Die Struktur von **6** wird, ebenso wie die von **4**, eindeutig durch das ¹H-N.M.R.-Spektrum bestätigt. Wegen der geringen Löslichkeit von **6** in CDCl₃ wurde ein gepulstes Fourier-Transform-Spektrum (JEOL, JNM-FX60) aufgenommen. Der Vergleich mit dem sehr ähnlichen Signalmuster der Ring-Protonen in 6-Methylazulen zeigt erwartungsgemäß, daß die zur Verknüpfungsstelle benachbarten Protonen 5-H (5'-H) und 7-H (7'-H) in **6** um $\delta = 0.40$ ppm bzw. in **4** um $\delta = 0.30$ ppm gegenüber 6-Methylazulen entschirmt sind.

Die langwellige ¹L_b-Bande im U.V.-Spektrum von **6** zeigt bei Raumtemperatur keinerlei Strukturierung und läuft flach aus bis gegen 770 nm. Bei 700 nm wird noch eine molare Extinktion von $\epsilon = 240$ gefunden.

N,N-Dimethyl-5-dimethylamino-3-(4-pyridyl)-2,4-pentadieniminium Perchlorat (**3**):

Ein Gemisch von 4,4'-Bipyridin-dihydrat (**1**; 19.2 g, 0.1 mol), 2,4-Dinitrochlorobenzol (40.4 g, 0.2 mol) und Ethanol (80 ml) wird 10 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird gekühlt, das ausgefallene 1-(2,4-Dinitrophenyl)-4,4'-bipyridinium-chlorid (**2**) abgesaugt, mit Ether gewaschen und in Ethanol (80 ml) suspendiert. Zu dieser Suspension gibt man unter Schütteln 50%ige wäßrige Dimethylamin-Lösung (60 ml), 20 min später Wasser (100 ml) und saugt nach weiteren 20 min vom Niederschlag ab, der auf dem Filter noch zweimal mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Die Filtrate werden vereinigt und mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert. Zur wäßrigen Phase gibt man Natrium-perchlorat (40 g), saugt das ausgefallene Salz **3** ab und kristallisiert es aus Ethanol um; Ausbeute: 21.5 g (65%); orangefarbene Nadeln, F: > 186°C (Zers.).

C₁₄H₂₀ClN₃O₄ ber. C 50.99 H 6.11 N 12.74
(329.8) gef. 50.90 6.31 12.66

U.V. (Ethanol): $\lambda_{\max} = 418$ (log $\epsilon = 4.63$); 445 nm (4.52).

¹H-N.M.R. (DMSO-*d*₆/TMS): $\delta = 3.10$ (s, 12H, 4 CH₃); 6.05 (d, 2H, *J*_{1,2} = *J*_{4,5} = 12 Hz, 2-H, 4-H); 6.90 (d, 2H, 1-H, 5-H); 7.10–7.30 (m, 2H, 3'-H, 5'-H); 8.55–8.70 ppm (m, 2H, 2'-H, 6'-H).

4-(6-Azulenyl)-pyridin (**4**):

Zu einer Lösung von Perchlorat **3** (33 g, 0.1 mol) und Cyclopentadien (7.2 g, 0.11 mol) in Pyridin (250 ml) unter reinem Stickstoff gibt man unter Rühren eine ~ 3 normale Lösung (0.1 mol) von Na-

trium-methoxid in Methanol. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird 20 h bei Raumtemperatur, 2 h bei 50°C und 8 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird das Pyridin bei ~ 1 torr abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichloromethan aufgenommen und über eine kurze Säule (25 cm, \varnothing 2 cm) mit Aluminiumoxid (basisch, Aktivität III) filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und an einer Säule (25 cm, \varnothing 2 cm) mit Aluminiumoxid (basisch, Aktivität III) mittels Dichloromethan/Hexan (1/1) chromatographiert; Ausbeute: 14.4 g (70%); hellblaue, metallisch glänzende Blättchen, F: 158–160°C (Sublimation).

C₁₅H₁₁N ber. C 87.77 H 5.40 N 6.83
(205.3) gef. 87.84 5.45 6.64

U.V. (Ethanol): $\lambda_{\max} = 295$ (log $\epsilon = 4.43$); 335 (3.68); 348 (3.77); 365 (3.60); 600 (2.53); 645 sh (2.44); 720 (sh) nm (1.95).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 7.30 (d, 2H, J_{4,5} = J_{7,8} = 10 Hz, 5-H, 7-H); 7.40–7.55 (m, 4H, 1-H, 3-H, 3'-H_{pyr}, 5'-H_{pyr}); 8.00 (t, 1H, J_{1,2} = J_{2,3} = 3.5 Hz, 2-H); 8.40 (d, 2H, 4-H, 8-H); 8.65–8.80 ppm (m, 2H, 2'-H_{pyr}, 6'-H_{pyr}).

N,N-Dimethyl-3-(6-azulenyl)-5-dimethylamino-2,4-pentadieniminium-perchlorat (5):

4-(6-Azulenyl)-pyridin (4; 10.27 g, 0.05 mol) und 2,4-Dinitrochlorobenzol (2.0 g, 0.1 mol) werden in Ethanol (100 ml) 25 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Ethanol im Vakuum abgezogen und das ausgeschiedene 4-(6-Azulenyl)-1-(2,4-dinitrophenyl)-pyridinium-chlorid mit Ether gewaschen [aus den Ether-Lösungen erhält man nach Chromatographie unter den für 4 angegebenen Bedingungen nicht umgesetztes 4 (1.40 g) zurück]. Das Pyridinium-Salz wird in Ethanol (50 ml) suspendiert, die Suspension mit 50%iger wäßriger Dimethylamin-Lösung (30 ml) versetzt und 1 h gerührt. Dann gibt man Wasser (100 ml) zu und saugt nach 20 min ab. Der Filterkuchen wird mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate werden vereinigt und mit Ether (3 × 50 ml) extrahiert. Zur wäßrigen Phase gibt man Natrium-perchlorat (20 g), saugt das ausgefallene Salz 5 ab und chromatographiert es an einer Säule (25 cm, Ø 2 cm) mit Silicagel (0.2–0.5 mm) unter Verwendung von Chloroform/Acetonitril (1/1) als Eluens; Ausbeute: 13.0 g (63%, 80% bezogen auf Umsatz); aus Methanol stahlblaue, metallisch glänzende Blättchen, F: 120–122°C (Zers.).

C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ O ₄	ber.	C 60.24	H 6.12	N 7.39
(378.9)	gef.	60.12	6.28	7.34

U.V. (Ethanol): λ_{max} = 277 (log ε = 4.61); 285 (4.58); 308 (4.16); 346 (3.98); 446 (4.68); 463 (4.10); 590 (3.59); 638 (3.49); 705 nm (2.07).

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS): δ = 3.10 (s, 6H, 2 CH₃); 3.25 (s, 6H, 2 CH₃); 6.20 (d, 2H, J_{1,2} = J_{4,5} = 12 Hz, 2-H, 4-H); 6.80 (d, 2H, 1-H, 5-H); 7.00 (d, 2H, J_{4,5'} = J_{7,8'} = 10 Hz, 5'-H, 7'-H); 7.50 (d, 2H, J_{1,2'} = J_{2,3'} = 4 Hz, 1'-H, 3'-H); 8.00 (t, 1H, 2'-H); 8.40 ppm (d, 2H, 4'-H, 8'-H).

6,6'-Biazulenyl (6):

Zu einem Gemisch von Perchlorat 5 (7.58 g, 0.02 mol), Cyclopentadien (1.45 g, 0.022 mol) und Pyridin (60 ml) gibt man unter reinem Stickstoff und unter Rühren eine ~ 3 normale Lösung (0.02 mol) von Natrium-methoxid in Methanol. Das Gemisch wird 20 h bei Raumtemperatur, 8 h bei 40–50°C und 8 h unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird das Pyridin bei ~ 1 torr abdestilliert und der Rückstand mit Dichloromethan (25 ml) digeriert. Rückstand und Lösung werden weiterverarbeitet. Die Lösung enthält Verunreinigungen und eine geringe Menge 6, das durch Chromatographie an Aluminium-oxid (neutral, Aktivität III) unter Verwendung von Dichloromethan als Eluens isoliert wird. Der Rückstand wird aus einer Extraktionshülse mit heißem Chloroform extrahiert. Die beiden das Produkt 6 enthaltenden Lösungen werden vereinigt, eingedampft, das auskristallisierte Produkt abgesaugt und aus Chloroform unter Zusatz von wenig Silicagel umkristallisiert; Ausbeute: 1.68 g (33%); grünblaue, metallisch glänzende Blättchen, F: > 315°C (Zers. und Sublimation).

C ₂₀ H ₁₄	ber.	C 94.45	H 5.55
(254.3)	gef.	94.23	6.00

U.V. (Ethanol): λ_{max} = 310 (log ε = 5.05); 382 (4.23); 600 (2.87); 700 nm (2.38); Absorption bis 770 nm.

¹H-N.M.R. (CDCl₃/TMS, 100 Pulse): δ = 7.40 (d, 4H, J_{4,5} = J_{7,8} = 10.5 Hz, 5-H, 5'-H, 7-H, 7'-H); 7.45 (d, 4H, J_{1,2} = J_{2,3} = 4 Hz, 1-H, 1'-H, 3-H, 3'-H); 7.96 (t, 2H, 2-H, 2'-H); 8.43 ppm (d, 4H, 4-H, 4'-H, 8-H, 8'-H).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG unterstützt.

Eingang: 22. Mai 1979

¹ M. Hanke, C. Jutz, *Angew. Chem.* **91**, 227 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 214 (1979).

² T. Zincke, W. Würker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **338**, 107 (1905).

G. Köbrich, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **648**, 114 (1961).

³ K. Ziegler, K. Hafner, *Angew. Chem.* **67**, 301 (1955); *German Patent (DBP) 942326* (1956) = *British Patent 750209* (1956); *C. A.* **52**, 9699 (1957).

K. Hafner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **606**, 79 (1957).

C. Jutz, E. Schweiger, *Chem. Ber.* **107**, 2383 (1974).