



31 EN

226403

226403

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
Prof. Dr. Dr. e. h. KARL ZIEGLER, súbdito alemán, domiciliado en MÜLHEIM (Ruhr), Kaiser-Wilhelm-Platz 2 (Alemania.); por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AZULENOS SUSTITUIDOS EN POSICION 4 Y/O EN POSICION 8"

• • •
• • •

Los procedimientos hasta hoy dados a conocer para la obtención de azulenos sustituidos en el anillo 7 se fundan en la preparación de combinaciones generalmente muy poco accesibles, como los indenos sustituidos en el anillo 6, que por ampliación del anillo y deshidrogenación se convierten en los correspondientes azulenos, o las biciclodecanonas que mediante las combinaciones Grignarb se convierten en los decahidroazulenos sustituidos en el anillo 7. Todas estas síntesis se desarrollan con rendimientos nada satisfactorios y frecuentemente incluso muy malos, lo mismo
5
10 que la síntesis directa del 4,7-dimetilazuleno descrita moderní-

31



- 2 -

226403

simamente por W. Treibs y R. Klimke (Ber. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft 87, 212, 1954).

Ahora bien, se ha descubierto que los azulenos no sustituidos en posición 4 y/o en posición 8, pero que pueden estar sustituidos en otras posiciones, son capaces de adicionar alquilos, arilos y aralquilos metálicos en las posiciones 4 y/o posiciones 8 y que los azulenos de la clase especificada pueden convertirse según esto en azulenos 4- y/o 8- alquil-, aril-, o aralquil-azulenos haciendo reaccionar un azuleno no sustituido en posición 4 y/o en posición 8 con un alquilo, arilo o aralquilo metálico y bien convirtiendo el producto de adición así obtenido en el correspondiente dihidroazuleno por tratamiento con una combinación que contenga un átomo ácido de hidrógeno y deshidrogenando luego el dihidroazuleno en el correspondiente azuleno, bien convirtiendo dicho producto de adición en el correspondiente azuleno mediante descomposición térmica o recurriendo a la destilación por vapor de agua.

Como alquilos, arilos y aralquilos metálicos se emplean en primer lugar las combinaciones alquílicas, arílicas y aralquílicas de los metales alcalinos. Pero también pueden emplearse combinaciones complejas como el sodioaluminio-tetraetilo o el dilitiocinc-tetraetilo. Estas combinaciones complejas deben comprenderse en el sentido del presente invento por las expresiones "alquilos, arilos y aralquilos metálicos". Las combinaciones complejas capacitadas para la transformación en el sentido del invento se componen en general de combinaciones de metales alcalinos de la clase antes indicada y de combinaciones del tipo $Me(R)_n$, en que Me representa aluminio, cinc, berilio, magnesio, boro y otros metales que forman complejos; R radica-



37

- 3 -

226403

40 les alquílicos, arílicos, o aralquílicos, y n el grado de va-
lencia de la combinación Me. Las expresiones "alquilo, arilo
y aralquilo" en el sentido del presente invento deben compren-
der también radicales alquilo, arilo y aralquilo sustituidos.

La transformación de los azulenos no sustituidos en posi-
45 ción 4 y/o en posición 8 con las combinaciones metálicas se
realiza preferentemente en presencia de disolventes orgánicos
indiferentes, como benzol, toluol, xilol o especialmente éter.
La adición se efectúa facilísimamente en general ya a la tempe-
ratura del local. Los productos de adición forman generalmente
50 productos cristalinos de color pardo grisáceo.

La conversión de los productos de adición en los dihidro-
azulenos puede efectuarse mediante tratamiento con alcohol,
agua u otra combinación que contenga un átomo de hidrógeno
ácido.

55 Los dihidroazulenos se convierten en los azulenos ya en
frío por tratamiento con medios deshidrogenadores, por ejemplo
cloranilo. La deshidrogenación puede sin embargo realizarse
también por descomposición térmica al vacío o por destilación
con vapor de agua preferentemente en presencia de fijadores de
60 hidrógeno.

Cuando los productos de la adición se someten a una desti-
lación por vapor de agua o a la descomposición térmica se obtie-
nen por regla general directamente los correspondientes azulenos.

Ejemplos:

65 1. 4-metilazuleno:

12,8 g (1/10 mol) de azuleno se disuelven en 50 ml de éter
absoluto y el aparato se llena de nitrógeno purísimo. A la diso-
lución turbonada se agrega al abrigo del aire y de la humedad



226403

120 ml de una disolución etérea de 0,86 m de litiometilo. Con
 70 la adición hierve el éter enérgicamente. El color de la diso-
 lución cambia lentamente de azul a gris pardo y se separa un
 precipitado claro pardo (dieterato del aducto del litiometilo
 en azuleno). Se enfría la mezcla de reacción luego a -70° y se
 trata con 10 ml de metanol absoluto (en exceso) y 30 g de clo-
 75 ranilo (en exceso), se abandona durante breve tiempo a esta
 baja temperatura y luego se agita durante varias horas a la
 temperatura del local. La disolución de la reacción teñida
 nuevamente de azul profundo, se diluye con hexano y se lava con
 lejía de potasa caustica al 4 % hasta que la capa acuosa sea
 80 incolora. La capa de hexano se lava con agua hasta reacción
 neutra, se seca (CaCl₂) y luego el disolvente se separa por
 destilación. Como residuo queda un aceite azul, cuyo trinitro-
 benzolato presenta un punto de fusión de 177 - 178° C. La absor-
 ción luminosa presenta entre otras cosas máximas fuertes con
 85 567, 617 y 579 μ . Rendimiento en 4-metilazuleno: 9,7 g = 68 %
 del teórico.

El precipitado pardo claro, el dieterato del aducto de
 litiometilo en azuleno, puede también suspenderse bajo nitró-
 geno en hexano absoluto e incorporarse a gotas en una destila-
 90 ción corriente por vapor de agua. Se presenta inmediatamente la
 descomposición. El 4-metilazuleno formado se expulsa con el
 vapor de agua y se recoge en el matraz correspondiente. De aquí
 se expulsa agitándolo con hexano.

El dieterato del aducto de litiometilo en azuleno puede
 -95 también descomponerse por calor a vacío elevado, calentando a
 50 - 150° C. Entonces destila el 4-metilazuleno en una probeta
 enfriada con aire líquido. El 4-metilazuleno obtenido en los
 dos casos últimamente citados coincide en sus constantes con
 los valores señalados en la literatura.



100 2. 4-butylazuleno:

12,8 g (1/10 mol) de azuleno se disuelven 100 ml de éter absoluto y los aparatos se llenan de nitrógeno purísimo. A la disolución turbonada se agregan poco a poco 125 ml de una disolución 0,785 m de litio-butilo entonces el éter
105 hierve enérgicamente e inmediatamente desaparece el color azul de la disolución. La disolución rojo parda se sigue agitando durante una hora a la temperatura del local. Se separa un precipitado algo amarillento. Se enfría la mezcla de reacción a -70° C, se trata con 10 ml de metanol absoluto y 25 g de cloranilo, se deja reposar durante breve tiempo
110 a la baja temperatura y luego se agita durante algunas horas a la temperatura del local. La disolución de la reacción nuevamente de azul profundo se diluye con hexano y se lava con lejía de potasa caustica al 4 % hasta que la capa acuosa es incolora. La capa de hexano se lava con agua hasta reac-
115 ción neutra, se seca sobre CaCl_2 y luego el disolvente se separa por destilación. Como residuo se obtienen 8,44 g (=47 % del teórico) de 4-butylazuleno en forma de un aceite azul, cuyo trinitrobenzolato funde a 93° C. La absorción de la luz presenta máximos fuertes entre otros a 680, 618 y 570
120 $\mu\mu$. El peso molecular del aceite azul se determinó en 187 (calculado para butylazuleno: 184).

El producto de adición de azuleno y litiobutile puede también convertirse con alcohol únicamente en el dihidro-4-butylazuleno. La disolución etérea se lava con agua se seca y se separa por destilación el disolvente. Se deshidrogena el aceite pardo claro remanente a vacío elevado calentando a $50 - 150^{\circ}$ C. Entonces destila el 4-butylazuleno formado en la probeta o balón enfriado con aire líquido. Para el
125



130 4-butilazuleno se han encontrado las mismas constantes que se indican en el primer párrafo de este ejemplo.

3. 4-fenilazuleno:

135 10 g de azuleno se tratan con 133 ml de una suspensión 0,59 m de sodiofenilo en benzol absoluto. Se presenta un caldeo extraordinariamente enérgico. Se agita la mezcla de reacción durante algunas horas a la temperatura del local. La disolución primitivamente azul se torna amarilla y se separa una gran cantidad de precipitado. Se sigue luego trabajando del mismo modo que se ha descrito en los ejemplos 1 y 2. Se obtiene un aceite azul, cuyo trinitrobenzolato funde a 86 - 87° C. El rendimiento en 4-fenilazuleno es de 8,3 g = 52 % del teórico. Si se hace reaccionar el azuleno con litiofenilo, entonces también se obtiene 4-fenilazuleno.

4. 4-fenilisopropilazuleno:

145 8 g de azuleno se disuelven bajo nitrógeno purísimo en 50 ml de éter absoluto y se agregan 220 ml de una disolución 0,29 m de fenilisopropilpotasio. Se inicia una enérgica ebullición del éter y la disolución azul se decolora rápidamente. Después de agitar durante largo tiempo la disolución de la reacción, se sigue trabajando del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. Se obtiene un aceite azul muy viscoso, el 4-fenilisopropilazuleno. La determinación del peso molecular dió 242 (calculado para 4-fenilisopropilazuleno: 246).

5. 4,8-difenilazuleno:

155 Se hace reaccionar por segunda vez el 4-fenilazuleno (preparado según el ejemplo 3) con litiofenilo y se elabora del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. De 3,93 g de 4-fenilazuleno se obtienen 2,44 g (= 45 % del teórico) de 4,8-difenilazuleno en hermosos cristales azules con punto de fusión de 91° C. La



determinación del peso molecular dió 275,5 (calculado para 4,8-difenilazuleno: 280).

160 6. 4,8-dimetilazuleno:

El 4-metilazuleno preprado según el ejemplo 1 se hace reaccionar por segunda vez con litiometilo y se elabora del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. De 9,7 g de 4-metilazuleno se obtienen 5,5 g (= 52 % del teórico) de 4,8-dimetilazuleno en hermosos cristales violeta con un punto de fusión de 69° C. El trinitrobenzolato tiene un punto de fusión de 178 - 179° C.

170 7. 4-fenil-8-metilazuleno:

6,4 g de 4-fenilazuleno (preparado según el ejemplo 3) se hacen reaccionar y se elaboran del modo descrito con litiometilo. Se obtienen 4,2 g (= 62 % del teórico) de 4-fenil-8-metilazuleno.

175 8. 4-etilazuleno:

14,3 g de sodio-aluminio-tetraetilo se disuelven bajo nitrógeno purísimo en 100 ml de xilol absoluto, se agregan 8,7 g de azuleno y se calientan agitando con reflujo del xilol. Después de 2 horas se decolora la disolución azul y la mezcla de reacción se colorea de rojo pardo. Ahora al vacío de la trompa hidráulica se separa por destilación el xilol y el aluminio trietilo originado en la reacción. Queda una masa viscosa parda. Esta se trabaja con metanol y cloranilo del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. Se obtienen 4,8 g (= 45 % del teórico) de 4-etilazuleno en forma de un aceite azul, cuyo trinitrobenzolato funde a 147 - 148° C.

185 9. 12,8 g de azuleno (1/10 mol) se disuelven en 100 ml de éter dibutílico absoluto, se agregan 35 g de litio-tetrafenil-boro y agitando se calienta con reflujo. Después de algunas horas se decolora la disolución azul. Esta disolución de la reacción se trabaja con alcohol y cloranilo del modo descrito. Se obtienen 9,8 g (= 48 % del teórico) de 4-fenilazuleno, cuyo trinitrobenzolato funde a 86 - 87° C.



226403

190 10. 4-metilazuleno:

6,4 g de azuleno (1/20 mol) se agregan bajo nitrógeno a 170 ml de una disolución 0,3 m de dilítio-cinc-tetrametilo en éter absoluto. Se agita durante varias horas hasta que se decolora la disolución azul. Se sigue trabajando del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. Pueden aislarse 4,7 g (= 66 % del teórico) de 4-metilazuleno, cuyas constantes coinciden con los valores descritos en la literatura.

200 11. 4-p-dimetilaminofenilazuleno

12,8 g de azuleno (0,1 mol) se disuelven en 100 ml de éter absoluto y del modo descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar con 75 ml de una disolución 1,343 molar de p-dimetilaminofenil-lítio en éter absoluto. Se separa un precipitado pardosmarillo finamente cristalino. La mezcla de reacción se trabaja del modo descrito en los ejemplos 1 y 2. Se obtienen 16,13 g (= 65 % del teórico) de 4-p-dimetilaminofenilazuleno en hermosas agujas verde oscuras con un punto de fusión de 121 - 122° C. El trinitrobenzolato funde a 157° C.

205 12. 4,8-di-p-bimetilamino-fenilazuleno.

210 8 g de 4-p-dimetilamino-fenilazuleno (preparado según el ejemplo 11) se hacen reaccionar del modo descrito por segunda vez con p-dimetilaminofenil-lítio. Se obtienen 5,5 g (= 47 % del teórico) de 4,8-di-p-dimetilamino-fenilazuleno en pequeños cristales de gris oscuro con un punto de fusión de 252 - 253° C.

31 ENE



226403

NOTA

215 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la obtención de azulenos sustituidos en posición 4 y/o en posición 8 o de azulenos alquilados, arilados o aralquilados en posición 4 y/o en posición 8, caracterizado porque un azuleno no sustituido en posición 4 y/o en posición 220 8 se hace reaccionar con un alquilo, arilo o aralquilo metálico y el producto de adición así obtenido se convierte en el correspondiente dihidroazuleno por tratamiento con una combinación que contiene un átomo de hidrógeno ácido y aquel luego se deshidrogena en el correspondiente azuleno o dicho producto de adición se con- 225 vierte en el correspondiente azuleno por descomposición térmica o por medio de destilación por vapor de agua.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque para la obtención de azulenos alquilados, arilados o aralquilados en posición 4 y 8 se realiza por segunda vez la 230 reacción antes citada.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 o 2, caracterizado porque los dihidroazulenos se convierten en los azulenos por tratamiento con medios deshidrogenadores, por ejemplo cloranilo, o por descomposición térmica al vacío o por destilación 235 con vapor de agua, preferentemente en presencia de fijadores de hidrógeno.

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AZULENOS SUSTITUIDOS EN POSICION 4 Y/O EN POSICION 8.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 de Enero de 1.956.

ANTONIO FERNANDEZ PASCUAL
P. P.