

256. Willi Ziegenbein: Über die Synthese des 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulens und des 2.7-Dimethyl-[indeno-1'.2':9.10-phenanthrens]

[Aus den Laboratorien der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna bei Merseburg, und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 17. August 1955)

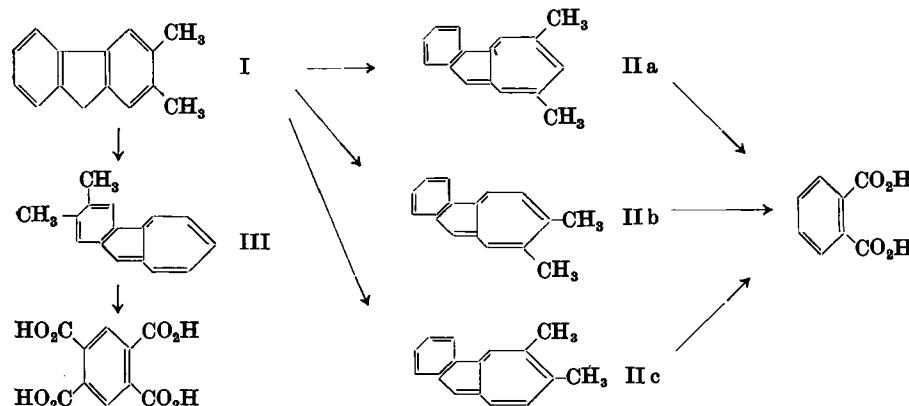
Die vorliegende Abhandlung ist meinem verehrten Lehrer, dem stets hilfsbereiten und gütigen Menschen, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Treibs, zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

Durch Ringerweiterungsreaktion konnte aus 2.3-Dimethyl-fluoren und Diazoessigester nach Verseifung und anschließender spontaner Dehydrierung ein Dimethyl-1.2-benzazulen erhalten werden. Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat ergab Pyromellitsäure bzw. deren Dianhydrid, so daß auf die Struktur des 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulens geschlossen werden kann.

Die Synthese des 2.7-Dimethyl-[indeno-1'.2':9.10-phenanthrens] wird mitgeteilt.

In einer unserer letzten Mitteilungen¹⁾ berichteten wir über die Darstellung eines pentacyclischen „vollaromatischen“ Azulens aus 1.2;3.4-Dibenzo-fluoren und benutzten zum Aufbau des letzteren die Diensynthese²⁾. Diese kann zur Gewinnung weiterer polycyclischer Kohlenwasserstoffe als Ausgangsprodukte für polycyclische Azulene dienen. So stellten wir uns nach K. Alder und H. F. Rickert³⁾ aus 2.3-Dimethyl-butadien und Inden durch anschließende Selen-Dehydrierung das 2.3-Dimethyl-fluoren her. Mittels der Buchnerschen Ringerweiterungsreaktion ließ sich daraus – wie im folgenden berichtet wird – das 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulen gewinnen.

Bei lediglich „statischer“ Betrachtungsweise hat man bei der Ringerweiterung des 2.3-Dimethyl-fluorens mit Diazoessigester folgende Dimethyl-1.2-benzazulen-Isomere zu erwarten:



¹⁾ W. Ziegenbein u. W. Treibs, Liebigs Ann. Chem. [1955], im Druck; s. auch W. Treibs, W. Kirchhof u. W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 1955, Bd. III, 334.

²⁾ E. Bergmann u. F. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 60, 1805 [1938].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 379 [1938].

Nimmt man an, daß die beiden Methylgruppen in I für das Diazoessigester-Molekül eine sterische Hinderung bedeuten, so wäre die Bildung von III bevorzugt gegeben.

Bedenkt man, daß die Methylgruppen an einem Benzolkern eine, wenn auch schwache Ladungsunsymmetrie bewirken werden, so könnte man vor allem II erwarten.

Wird die Plattnersche Regel*) als annähernd gültig auch für das 1.2-Benzazulen-System zugrunde gelegt, so kann zwischen IIa einerseits und IIb und IIc andererseits entschieden werden, da im ersten Falle eine stark bathochrome Verlagerung der Absorptionsbanden im Sichtbaren gegenüber der Bandenlage des 1.2-Benzazulens erfolgen müßte, und zwar um 30 m μ . Im zweiten Fall wäre die bathochrome Verschiebung der ungeradstelligen Substitution durch die gleich stark hypsochrom wirkende geradstellige Besetzung etwa aufgehoben, so daß praktisch gegenüber der Bandenlage beim 1.2-Benzazulen keine Verschiebung auftreten dürfte.

Des weiteren ist zu erwarten, daß die Konstitution III eine wesentlich geringere Verschiebung der Bandenlage verursacht als IIa.

Über die optische Wirkung im 6- und 7-Ring des 1.2-Benzazulens stehender Alkylgruppen liegen bisher keine experimentell gesicherten Ergebnisse vor. Nach W. Treibs und A. Stein⁴⁾ verursacht die Methylgruppe des 3-Methyl-1.2-benzazulens — also im 5-Ring — eine bathochrome Verlagerung um 21 m μ gegenüber 36 m μ beim Azulen.

Das aus 2.3-Dimethyl-fluoren dargestellte, gut kristallisierte Dimethyl-1.2-benzazulen ist in Cyclohexan mit rein blauer Farbe löslich. Die geschlossen in der Aluminiumoxyd-Säule (Brockmann) wandernde blaue Zone und das scharf ausgeprägte, dem 1.2-Benzazulen in der Kontur völlig entsprechende UV-Spektrum (Abbild. 1) beweist die Einheitlichkeit des Azulens. Die Lage der Absorptionsbanden im Sichtbaren ist mit der des 1.2-Benzazulens im folgenden verglichen (Abbild. 2):

| | | |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------|
| 1.2-Benzazulen | 565, 615, 682 m μ | (Cyclohexan) |
| 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulen | 570, 620, 685 m μ | (Cyclohexan) |

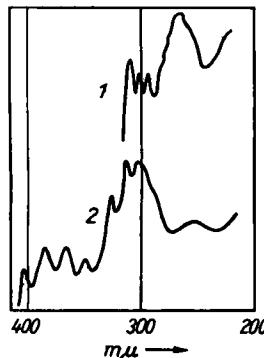


Abbildung 1.**) UV-Absorptions-Spektren. (1) 2.3-Dimethyl-fluoren; (2) 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulen (in Äthanol)

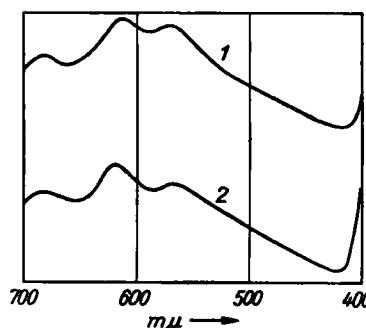


Abbildung 2.**) Farbkurven im Sichtbaren. (1) 1.2-Benzazulen; (2) 10.11-Dimethyl-1.2-benzazulen (in Cyclohexan)

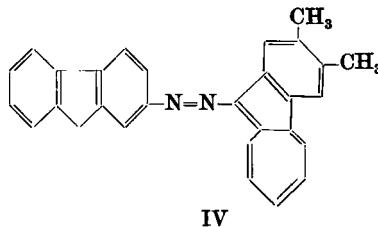
*) Nach dieser Regel wirkt Alkylsubstitution am Azulen in 1.3.5- und 7-Stellung bathochrom, in 2.4.6- und 8-Stellung hypsochrom, und zwar so, daß die Verschiebung der 5- und 7-Besetzung entgegengesetzt gleich ist der 4- oder 8-Substitution, wobei die 5- bzw.

Der Vergleich der Lagen dieser Absorptionsbanden ergibt auf Grund des nur geringfügigen Unterschiedes, daß zumindest IIa nicht zur Diskussion steht. Zur eindeutigen Aufklärung der Konstitution ist aber ein oxydativer Abbau erforderlich: II muß dabei *o*-Phthalsäure, III Pyromellitsäure ergeben.

Einen solchen Abbau führten wir orientierend beim leicht zugänglichen 1,2-Benzazulen mittels alkalischer Permanganatlösung durch und erhielten -- wie erwartet -- *o*-Phthalsäure bzw. deren Anhydrid. Ein aus 2-Methoxy-fluoren dargestelltes Methoxy-1,2-benzazulen lieferte unter gleichen Bedingungen ebenfalls *o*-Phthalsäure-anhydrid, so daß in diesem bisher einzigen Fall durch Abbau bewiesen werden konnte, daß der Diazoessigester am substituierten Ring des Fluorens angreift, wohl auf Grund der Elektronen-donoratorwirkung der Methoxygruppe. Aus der hypsochrom wirkenden Verschiebung dieser Methoxygruppe konnte auf ihre 6-Stellung geschlossen werden⁵⁾.

Der Abbau des Dimethylbenzazulens mit alkalischer Permanganatlösung ergab nun Pyromellitsäure bzw. deren Dianhydrid, ein Beweis für das Vorliegen der Struktur III.

Der somit als 10,11-Dimethyl-1,2-benzazulen anzusprechende Kohlenwasserstoff kuppelt in alkoholischer Lösung augenblicklich mit Fluorenyl-(2)-diazoniumchlorid, wobei die blaue Farbe in ein Rötlich-Braun umschlägt. Bei Zufügung von verdünnten alkoholischen Mineralsäurelösungen erfolgt bei p_H 2.0 bis 3.0 Farbumschlag nach Tiefblau. Nach unseren Arbeiten über Azo-azulene⁶⁾ dürfte in dem Kupplungsprodukt das Fluoren- <2 azo $3>$ -[10,11-dimethyl-1,2-benzazulen] (IV) vorliegen.

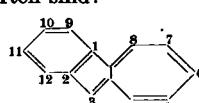
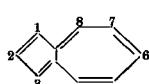


IV

Für die Synthese weiterer polycyclischer Azulene versuchten wir mittels der Diensynthese entsprechend aufgebaute, kondensierte Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Beim Syntheseversuch des [Dinaphtho-2',1':1,2;1'',2'':3,4-fluorens] (V), das wir uns analog aus Inden und 3,4,3',4'-Tetrahydro-dinaphthyl-(1,1')⁷⁾ aufbauen wollten, erhielten wir bei der Dienreaktion offenbar ein der angestrebten Verbindung entsprechendes Anlagerungsprodukt (VI), es gelang uns bei Dehydrierungsversuchen mittels Selens bisher jedoch nicht, das Dinaphthofluorenderivat V zu gewinnen.

7-Stellung infolge der im Azulen vorhandenen Ladungssymmetrie einander entsprechen. Letztere ist im 1,2-Benzazulen-System sicherlich nicht vorhanden, so daß für die 5- bzw. 7-Stellung nicht die gleichen Werte ($\Delta\lambda$) zu erwarten sind:



⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 572, 165 [1951].

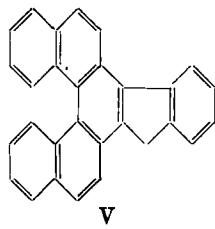
⁵⁾ Die kurvenmäßige Darstellung in Abbild. 1 und 2 gibt in der Ordinate übereinander aufgetragene, dem $\log \epsilon$ konturenmäßig entsprechende Maßstäbe wieder.

⁶⁾ W. Ziegenbein, Dissertat. Universität Leipzig 1953; W. Treibs, W. Kirchhof u. W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 1955, Bd. III, 334.

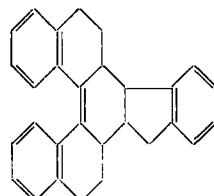
⁷⁾ W. Treibs u. W. Ziegenbein, Liebigs Ann. Chem. 586, 194 [1954].

⁷⁾ I. N. Nasarow u. I. W. Torgow, J. allg. Chem. (russ.) 84, Bd. 22, 228 [1953]; C. 1954, 309.

Möglicherweise spaltet das Reaktionsprodukt bei der Dehydrierungstemperatur, die wir in mehreren Versuchen zwischen 300–350° wählten, wieder in die Komponenten auf. Bei der Dehydrierung entstandenes Naphthalin konnte nachgewiesen werden.

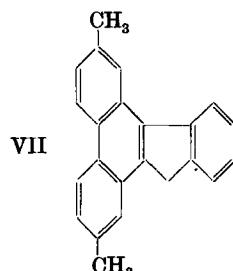


V

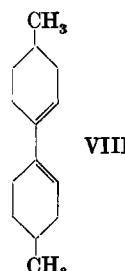


VI

Hingegen bereitete die Synthese des 2.7-Dimethyl-[indeno-1'.2';9.10-phenanthrens] (VII) keine Schwierigkeiten. VII ließ sich ebenfalls durch Dienreaktion und anschließende Selen-Dehydrierung aus den Komponenten Inden und Bis-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)] (VIII) gewinnen und stellt eine citronengelbe, aus *n*-Butanol in länglichen Plättchen kristallisierende, bei 183 bis 184° schmelzende Verbindung dar.



VII



VIII

Das UV-Absorptionsspektrum der Verbindung VII entspricht in der Kontur dem des 1.2;3.4-Dibenzo-fluorens⁸⁾ mit geringer bathochromer Verlagerung der Absorptionsbanden (vergl. Versuchsteil).

Aufrichtigster Dank gebührt Herrn Dir. Dr. D. Sundhoff dafür, daß die Arbeit in den Laboratorien der Leuna-Werke ausgeführt werden konnte.

Herrn Dr. G. Bach, Agfa-Filmfabrik Wolfen, sei für die Aufnahme der Farbkurven im Sichtbaren und Herrn R. Martin vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Leipzig für die Ausführung der Mikroanalysen gedankt.

Die UV-Absorptionsspektren wurden im Physikalischen Laboratorium der Leuna-Werke ermittelt (Leitung Dr. Gaulrapp).

Beschreibung der Versuche

(mit Dieter Schulze)

10.11-Dimethyl-1.2-benzazulen (III): In 20 g 2.3-Dimethyl-fluoren⁹⁾ (Schmp. 126°) wurden bei 135–145° innerhalb von 2 Stdn. 13 g Diazoessigester eingetropft, anschließend wurde die Temperatur auf 200–210° erhöht und hierbei 2 Stdn. gehalten. Das noch heiße Reaktionsprodukt wurde unter Umschwenken in eine Lösung von 7 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 80 ccm Methanol eingetragen und 1 Stde.

⁸⁾ H. Mohler u. J. Sorge, Helv. chim. Acta 22, 229 [1939].

unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser destillierte man das Methanol i. Vak. ab und filtrierte vom ungelösten, unumgesetzten 2,3-Dimethyl-fluoren. 18 g der Ausgangssubstanz konnten zurückgewonnen werden. Das alkalische Filtrat wurde zum Zwecke des Entfernen neutraler Anteile mit Äther geschüttelt. Nach Ansäuern des Filtrats mit verd. Salzsäure extrahierte man die Säuren mit Äther, trocknete den Ätherextrakt mit Calciumchlorid und dampfte i. Wasserstrahlvak. zur Trockne ein. Man erhielt 3,5 g der rohen Säuren in Gestalt olivgrüner, lockerer Flitter.

Das rohe Säuregemisch ergab bei der Destillation unter 10–15 Torr eine blaugrüne halbfeste Masse, die unter Erwärmung in Cyclohexan aufgenommen und roh an Aluminiumoxyd (für chromatograph. Zwecke) chromatographiert wurde. Nach Einengen der Lösung auf 50 ccm wurde mit 100 ccm Phosphorsäure ($d_{4}^{20} 1.70$) ausgeschüttelt, die phosphorsaure Schicht mehrmals mit Cyclohexan gewaschen, anschließend mit dem 3–4fachen Volumen Eiswasser verdünnt und wiederholt mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Nach Waschen der Cyclohexanschicht mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser und Trocknen mit Calciumchlorid erfolgte die weitere Reinigung der erhaltenen, eingeengten rohen Azulenlösung durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Brockmann). Beim Eluieren mit Cyclohexan trennte sich eine gelbe, langsamer wandernde Zone von der blauen Azulenschicht. Nach wiederholter chromatographischer Reinigung erhielt man schließlich eine tiefblaue Lösung, die bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert wurde. Nach dem Abkühlen schieden sich olivgrüne, kompakte Kristalle aus (30 mg), die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol grüne, bei 200–200,5° schmelzende Kristallflitter ergaben.

$C_{16}H_{14}$ (206,3) Ber. C 93,16 H 6,84 Gef. C 92,95 H 6,85

λ_{max} (UV) 405, 385, 365, 350, 327, 318, 303, 257 μm (Äthanol); λ_{max} (im Sichtbaren) 685, 620, 570 μm (Cyclohexan).

Abbau mit Kaliumpermanganat: 190 mg 10,11-Dimethyl-1,2-benzazulen (III), 80 ccm 2-proz. Kaliumpermanganatlösung und 1 g Natriumhydroxyd wurden ca. 60 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach anschließendem 17stdg. Rühren der Mischung bei Siedetemperatur wurde vom Mangandioxydhydrat abfiltriert, das farblose Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt stellte eine mit Kristallen durchsetzte halbfeste Substanz dar, die in methanol. Lösung mit Carboraffin behandelt wurde. Nach Abfiltrieren wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. sublimiert. Als Sublimat wurden weiße Nadeln erhalten, die noch unscharf bei 255–265° schmolzen und noch etwas (mit Pyromellitsäure) verunreinigtes Pyromellitsäure-dianhydrid darstellten (*o*-Phthalsäure-anhydrid schmilzt bei 128°).

1,1'-Dioxy-4,4'-dimethyl-dicyclohexyl: 78 g Quecksilber(II)-chlorid, gelöst in 260 g gut getrocknetem 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (hergestellt aus reinem *p*-Kresol über 1-Methyl-cyclohexanol-(4) durch katalytische Oxydation des letzteren), wurden langsam auf 41 g Magnesiumspäne und 435 ccm trockenen Benzols, die sich in einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Thermometer ausgerüstet war, getropft. Durch Erwärmung im Wasserbad kam die Reaktion in Gang und wurde – falls sie zu stürmisch verlief – gelegentlich durch Kühlung gemäßigt. Nach Abflauen der Reaktion wurde noch etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Abkühlen setzte man langsam 200 ccm Wasser zu und erhitzte unter Rühren noch 4 Stdn. auf dem Wasserbad. Anschließend wurde vom Rückstand abgegossen, letzterer mehrmals mit heißem Benzol extrahiert, die Lösungen vereinigt, filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die Fraktion 142–192°/8 Torr enthielt das angestrebte Pinakon und erstarrte über Nacht im Kolben. Nach nochmaligem Destillieren (160–190°/8 Torr) und 2maligem Umkristallisieren aus Cyclohexan zeigte das in feinen Nadelchen anfallende Diol einen Schmp. von 106–107°. Ausb. 110 g.

$C_{14}H_{26}O_2$ (226,3) Ber. C 74,28 H 11,58 Gef. C 74,28 H 11,64

Bis-[4-methyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)] (VIII): 80 g des Pinakons und 365 ccm 10-proz. Schwefelsäure wurden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mehrmals mit Petroläther extrahiert,

der Extrakt eingeengt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Bei 102 bis 105°/1 Torr destillierte eine hellgelbe Flüssigkeit, die das angestrebte Dien VIII darstellte (47 g). Bei nochmaliger Destillation über sehr wenig Natrium ging die Substanz bei 103–105°/1 Torr als farblose Flüssigkeit über, die schließlich im Eisschrank kristallisierte und nach Umkristallisation aus Methanol bei 37.5–38.0° schmolz. n_D^{20} 1.5090. Die Substanz ist sehr sauerstoffempfindlich.

$C_{14}H_{22}$ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.41 H 11.61

2.7-Dimethyl-[hydrindeno-1'.2':9.10-dekahydrophenanthren]: 25 g des Dien VIII und 12.5 g frisch dest. Inden wurden über 20 Stdn. unter Stickstoff auf 215–225° erhitzt, das Reaktionsgemisch anschließend fraktioniert destilliert, wobei nach Abtrennung von nichtumgesetztem Inden und Dien eine Fraktion bei 160–190°/0.11 Torr erhalten wurde, die als gelbliches, viscoses Öl überging und größtenteils das Kondensationsprodukt darstellte (13 g).

2.7-Dimethyl-[inden-1'.2':9.10-phenanthren] (VII): 10 g des Kondensationsproduktes und 30 g Selen wurden im Metallbad 20 Stdn. auf 340–350° erhitzt; das Reaktionsprodukt wurde samt überschüssigem Selen pulverisiert und mit Cyclohexan heiß extrahiert. Der gelblichbraune, in Cyclohexan stark fluoreszierende Extrakt wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert, wobei VII als gelbliche Zone vor einer langsam wandernden braunen Zone mittels Cyclohexans eluiert werden konnte. Nach Einengen schieden sich gelbe, kompakte Kristalle aus, die abgenutscht und zweimal aus *n*-Butanol umkristallisiert wurden, woraus die Substanz in kleinen, citronengelben, länglichen Plättchen kristallisierte (2 g). Schmp. 183–184°. λ_{max} 350, 338, 321, 307, 301, 285, 268, 250 μm (Äthanol).

$C_{23}H_{18}$ (294.4) Ber. C 93.84 H 6.16 Gef. C 94.09 H 6.09

Absorptionsspektren: Die Farbkurven im Sichtbaren wurden mit einem Zeiß-Ikon-Spektraldensographen ausgemessen. Zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren kam ein Zeiß-Universal-Spektrograph, Modell für Chemiker, unter Benutzung einer Wasserstofflampe zur Verwendung.

Die Siede- und Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

257. Hans Brockmann und Burchard Franck: Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone, Rhodomycine, IV. Mitteil.¹⁾: Antibiotica aus Actinomyceten XXXIII. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]
(Eingegangen am 15. August 1955)

Rhodomycinone und Iso-rhodomycinone, die Chromophore der Rhodomycine bzw. Iso-rhodomycine, kommen neben diesen in der Kulturflüssigkeit und im Mycel von *Streptomyces purpurascens* vor. β - und ϵ -Rhodomycinon sowie ϵ -Iso-rhodomycinon wurden aus Kulturmateriale kristallisiert abgetrennt.

β -Rhodomycinon $C_{18}H_{16}O_7$, dessen Konstitution weitgehend aufgeklärt werden konnte, und ϵ -Rhodomycinon $C_{21}H_{22}O_8$ sind Derivate des 1.4.5-Trioxylanthrachinons, ϵ -Iso-rhodomycinon $C_{20}H_{20}O_9$ ist ein Abkömmling des 1.4.5.8-Tetraoxylanthrachinons.

Der von *Streptomyces purpurascens*²⁾ gebildete rote, wasserlösliche, stickstoffhaltige Antibiotica-Komplex³⁾ Rhodomycin lässt sich durch Gegenstromverteilung leicht in die Rhodomycin-Fraktionen A und B zerlegen⁴⁾. Aus

¹⁾ III. bzw. XXXII. Mitteil.: H. Brockmann u. P. Patt, Chem. Ber. 88, 1455 [1955].

²⁾ W. Lindenbein, Arch. Mikrobiol. 17, 361 [1952].

³⁾ H. Brockmann, K. Bauer u. I. Borchers, Chem. Ber. 84, 700 [1951].

⁴⁾ H. Brockmann u. I. Borchers, Chem. Ber. 86, 261 [1953].