

18. Herbert Arnold und Kurt Pahls: Phenylierung von Azulen<sup>\*)</sup>

[Aus den Chemischen Laboratorien der Asta-Werke AG., Brackwede (Westf.)]

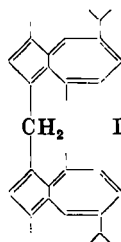
(Eingegangen am 3. September 1955)

Die Reaktionsfähigkeit von Azulen-Wasserstoff wird an zwei Umsetzungen nachgewiesen. Aus Guajazulen wird bei der Umsetzung mit Formalin Bis-guajazulyl-methan erhalten. Bei der Einwirkung von Nitrosoacetanilid auf Azulen bildet sich 1-Phenyl-azulen.

In den letzten Jahren sind von verschiedener Seite experimentelle Belege dafür erbracht worden, daß Azulene bis zu einem gewissen Grade aromatische Eigenschaften aufweisen. So haben vor kurzem Pl. A. Plattner<sup>1)</sup> und wenig später und unabhängig hiervon W. Treibs und A. Stein<sup>2)</sup> über die Fähigkeit von Azulen, mit Diazoniumsalzen beständige Kupplungsprodukte zu liefern, berichtet. Weitere Beispiele für elektrophile Substitutionen von Azulen lieferten A. G. Anderson jr. und Mitarbb.<sup>3)</sup>, die unter bestimmten Bedingungen definierte Halogen- und Nitro-azulene erhielten, sowie nach Friedel-Crafts die Methyl- und die Acetylgruppe in das Azulen einführten. An Hand von Übergangsreaktionen konnte bewiesen werden, daß diese Substitutionen ausschließlich am Kohlenstoff 1 bzw. 3 des Azulenringes erfolgen.

Im Rahmen eigener Untersuchungen interessierten uns Möglichkeiten, in Azulene auf direktem Wege funktionelle Gruppen einzuführen, die für weitere Reaktionen geeignet sind. Wir behandelten zunächst das leicht zugängliche Guajazulen mit Formalin und Chlorwasserstoff, um zu Chlormethylierungsprodukten zu gelangen. Statt dessen erhielten wir aber ein halogenfreies und sehr schön kristallisierendes Azulen vom Schmp. 183–184°. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen handelte es sich um Bis-guajazulyl-methan (I), das sich durch Kondensation von 2 Moll. Guajazulen mit 1 Mol. Formaldehyd gebildet hatte.

Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man mit Formalin ohne Salzsäure oder in Gegenwart alkalischer Agenzien, also unter Bedingungen der Hydroxymethylierung, arbeitet; aus Guajazulen und Formaldehyd entsteht immer Bis-guajazulyl-methan (I) als einzig faßbares Reaktionsprodukt. Dieser Befund zeigt deutlich, daß das Azulenmolekül in Gegenwart geeigneter Wasserstoff-Acceptoren ein Proton abspalten kann. Es war somit zu erwarten, daß diese offensichtlich stark ausgeprägte Eigenschaft auch bei solchen Reaktionen in Erscheinung tritt, deren Mechanismus lediglich auf der Abgabe eines Protons und Aufnahme eines Radikals beruht. Eine derartige Umsetzung in der aromatischen Reihe ist die bereits von E. Bamberger<sup>4)</sup> beschriebene



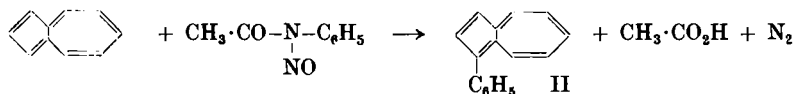
<sup>\*)</sup> Vorgetragen auf dem XIV. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Zürich (21.–27. 7. 1955).

<sup>1)</sup> Angew. Chem. **62**, 513 [1950].      <sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **572**, 165 [1951].

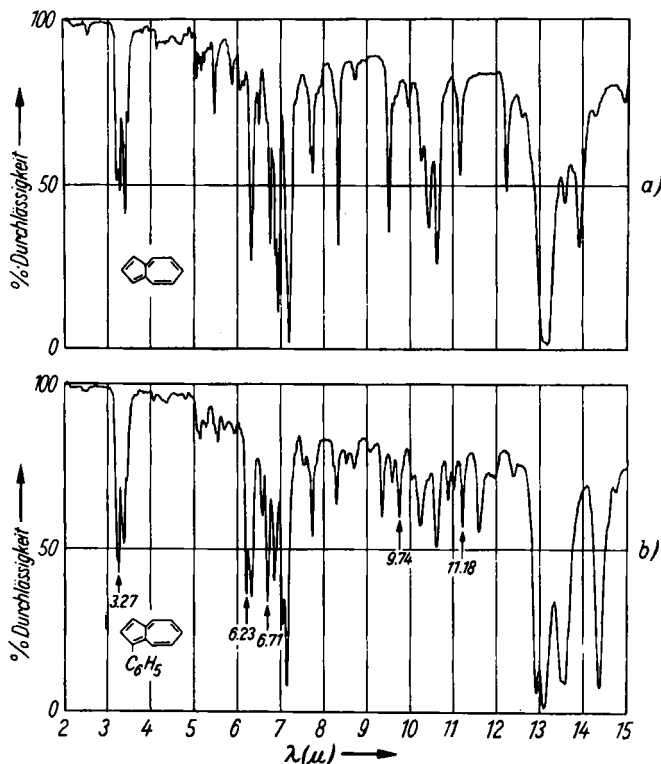
<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 3824 [1950]; **75**, 4980 [1953].

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 366 [1897].

Phenylierung von Benzol mit Hilfe von Nitrosoacetanilid. Sie beruht im wesentlichen auf dem bei entsprechendem Protonangebot eintretenden Zerfall des Nitrosoacetanilids in Essigsäure und Stickstoff, wobei das resultierende Phenylradikal an die Stelle des abgelösten Wasserstoffatoms in den aromatischen Kern tritt. Diese Reaktion wurde analog mit Azulen durchgeführt; dabei bestand die Möglichkeit, die Struktur des entstehenden Phenylazulens durch Vergleich mit bereits bekannten und auf anderen Wegen hergestellten Phenylazulen sicherzustellen.



Wir haben Azulen und Nitrosoacetanilid bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lang in ätherischer Lösung aufeinander einwirken lassen. Das Reaktionsprodukt wurde in petrolätherischer Lösung an Aluminiumoxyd



IR-Spektren\*). a) Azulen, b) 1-Phenyl-azulen

(Brockmann) chromatographiert, wobei sich neben einem braun gefärbten nicht wandernden Anteil im Durchlauf 2 Azulenzonen trennten. Die schneller wandernde erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial, während die lang-

\*) Hrn. J. H. Wolff danken wir für die Anfertigung und Deutung der IR-Spektren.

samer wandernde Zone das Phenylierungsprodukt darstellte. Es ist wie die 1-alkylierten Azulene rein blau. Nähere Untersuchungen dieses neuen Azulens ergaben eine weitgehende Übereinstimmung mit dem von Pl. A. Plattner und Mitarbb.<sup>5)</sup> dargestellten 1-Phenyl-azulen (II). Sein sichtbares Spektrum weist die von den Schweizer Autoren angegebenen drei ausgeprägten Absorptionsbanden auf, deren Maximum bei 606 m $\mu$  liegt und gegenüber dem Spektrum des Grundkörpers im selben Maße wie bei den 1-Alkyl-azulenen nach längeren Wellen verschoben ist. Es gehorcht also der Plattnerschen Regel.

Im IR-Spektrum unterscheidet sich das 1-Phenyl-azulen vom Azulen durch zusätzliche, dem Phenylkern zuzuordnende Banden (in der Abbild. durch Pfeile markiert).

In Übereinstimmung mit den Angaben von Pl. A. Plattner und Mitarbb.<sup>5)</sup> gibt das erhaltene 1-Phenyl-azulen ein Bis-trinitrobenzolat vom Schmp. 88°. Das bei der Vereinigung beider Komponenten erhaltene Produkt zeigt zunächst analytisch die Zusammensetzung eines Mono-trinitrobenzolates. Es geht beim Umkristallisieren aus 96-proz. Äthanol in das Bis-trinitrobenzolat über.

Das Gelingen der Phenylierung von Azulenen in 1-Stellung dürfte von dem Vorhandensein und der Stellung weiterer Alkyl-Substituenten abhängen. Bei Phenylierungsversuchen mit Nitrosoacetanilid an Guajazulen erhielten wir kein definierbares Produkt. Es wäre von Interesse, diese Umsetzung zunächst an Mono-alkyl-azulenen zu überprüfen, um so weitere Einblicke in die durch die Stellung von Substituenten bedingten Reaktionsverhältnisse am Kohlenstoff 1 bzw. 3 des Azulenumoleküls zu erhalten.

### Beschreibung der Versuche

1-Phenyl-azulen (II): In eine Lösung von 0.5 g Azulen in 5 cem thiophenfreiem Benzol werden unter Eiskühlung während etwa 10 Min. 0.5 g Nitrosoacetanilid eingetragen. Nach etwa 30 Min. geht die Farbe der Reaktionslösung von Blau in Grün über. Nach 1stdg. Stehenlassen wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die äther. Lösung mit Wasser 3 mal gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Petroläther (50°) aufgenommen und die petroläther. Lösung auf eine Aluminiumoxyd-Säule aufgetragen. Beim Durchlauf trennt sich eine schneller wandernde, violettblau gefärbte Zone (Ausgangsprodukt) von einer wesentlich langsamer wandernden rein blau gefärbten Zone (1-Phenyl-azulen). Der am oberen Teil der Säule verbleibende Braunanteil, der nicht wandert, wird mechanisch abgetrennt und die blaue Mittelzone nach Entfernung der Vorzone mit Äther eluiert. Zur weiteren Reinigung wird die blaue Zone nochmals in äther. Lösung an der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule chromatographiert. Ausb. 0.12 g (15% d. Th.).

An Stelle von thiophenfreiem Benzol kann auch Äther als Medium für die Phenylierungsreaktion mit Nitrosoacetanilid verwendet werden.

Das erhaltene 1-Phenyl-azulen stellt ein bei Zimmertemperatur erstarrendes Blauöl dar. Auf eine weitere Reinigung durch Umkristallisation wurde wegen Substanzmangel verzichtet.

Bis-trinitrobenzolat: 45.5 mg 1-Phenyl-azulen und 47.5 mg Trinitrobenzol, in wenig 96-proz. Äthanol aufgeköcht, ergeben bei langem Aufbewahren ein dunkelbraunes Kristallisat. Bei mehrmaligem Umkristallisieren des Trinitrobenzolates aus 96-proz. Äthanol nimmt der Stickstoffgehalt der Substanz zu, und es resultiert ein Produkt vom Schmp. 88°.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> (630.5) Ber. N 13.33 Gef. N 14.11, 14.00

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta **33**, 1910 [1950].

Bis-guajazulyl-methan (I): Ein aus 0.5 g Guajazulen<sup>6)</sup>, 2 ccm 40-proz. wäßrigem Formaldehyd, 0.4 g Natriumhydrogencarbonat und 2.5 ccm (95-proz.) Äthanol bestehendes Gemisch wird 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufbewahren über Nacht wird der Inhalt des Reaktionskolbens mit Äther behandelt und die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Der rein blau gefärbte feste Rückstand der Ätherlösung wird zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsproduktes mit Petroläther 50° verrieben, der ungelöste Anteil mehrmals mit Äther heiß ausgezogen und die vereinigten Extrakte eingengt. Das Bis-guajazulyl-methan kristallisiert hieraus in schwarzen, glänzenden Kristallen. Schmp. 190–191°; Ausb. 31% d. Theorie.

$C_{31}H_{36}$  (408.6) Ber. C 91.12 H 8.88 Gef. C 90.98 H 8.83

Mol.-Gew. 353.8, 359.9 (nach Beckmann in Äthylenbromid)

## 19. Fritz Arndt\*) und Giorgio Traverso: Reversible Umlagerung von schwefelhaltigen Ringen

[Aus dem Istituto di Chimica Fisica der Universität Pavia, Italien]

(Eingegangen am 4. Oktober 1955)

Die früher<sup>1)</sup> angenommene reversible Umlagerung innerer Disulfide von Trithio-1.3.5-triketon-dienolen in Dimercaptane mit einem aromatischen Thiophenring wird dadurch bestätigt, daß sie nur eintritt, wenn das Disulfid mindestens in einer der  $\alpha$ -Stellungen zur Disulfidgruppe ein Methylen trägt, und daß die Farb- und Mercurierungsreaktionen der Diäther jener Mercaptane nur eintreten, wenn die methylenhaltige Gruppe Methyl ist und daher in dem Thiophen eine  $\alpha$ -Stellung frei bleibt.

Aus Diacetylaceton entsteht mit Phosphorpentasulfid, neben 4-Thio- und Dithio-2.6-dimethyl- $\gamma$ -pyron, eine orangefarbene Verbindung, die ein Schwefelatom mehr enthält als Dithiodimethylpyron und als das cyclische Disulfid I angesprochen wurde<sup>2)</sup>. Diese Konstitution konnte später<sup>1)</sup> bestätigt werden, u. a. dadurch, daß beim Erhitzen von I mit 70-proz. Überchlorsäure eines der drei Schwefelatome unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird unter Bildung des gelben Disulfids II, welches mit Phosphorpentasulfid wieder in I übergeht.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht die rote Verbindung I in einigen Minuten in Lösung, nach Wasserzusatz und Ansäuern fällt eine fast farblose kristallisierte Verbindung, die mit I isomer ist und alle Eigenschaften eines Dimercaptans zeigt, z. B. sehr leicht einen Dimethyl- und Dibenzyläther liefert. In diesen farblosen und stabilen Diäthern werden durch erschöpfende Oxydation mit Perhydrol nur zwei der drei Schwefelatome zu Sulfongruppen oxydiert, während das dritte nicht angegriffen wird, also aromatisch gebunden ist<sup>3)</sup>. Die Diäther geben die für Thiophen-Derivate mit einer freien

<sup>6)</sup> Gereinigtes Handelspräparat von der Firma Dragoco, Holzminden.

<sup>\*)</sup> Anschrift: Hamburg 20, Kellinghusenstr. 12.

<sup>1)</sup> Dissertat. C. Martius, Breslau 1932. F. Arndt u. C. Martius, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul **13**, 70–75 [1948]. C. A. **1948**, 4178; C. **1950** II, 767–768.

<sup>2)</sup> F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1638 [1925].

<sup>3)</sup> Siehe hierzu: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), G. Thieme-Verlag, Stuttgart, IV. Aufl., Band II, S. 608–610.