

WILHELM TREIBS und GERHARD KEMPTER

Über Pseudo-Azulene, I

Synthesen in der Reihe des *N*-Methyl-azalens

(1-Aza-1-methyl-bicyclo-[0.3.4]-nonatetraens-(2.4.5.7)¹⁾

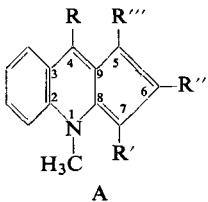
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 17. November 1958)

Durch thermische Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd und seinen Homologen mit substituierten Cyclopentanonen werden Abkömmlinge des Cyclopentachinolinsystems dargestellt, deren Methosulfate in alkalischer Lösung in Derivate des 1-Aza-1-methyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatriens-(2.4.7) übergehen. Die Dehydrierung des 1-Aza-1,4-dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatriens-(2.4.7) mit Pd/Tierkohle in Xylool ergibt das 1-Aza-1,4-dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatetraen-(2.4.5.7) (1,4-Dimethyl-7-phenyl-2,3-benz-azalen), das als Pseudo-Azulen anzusprechen ist. Die optischen Eigenchaften werden untersucht.

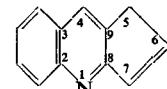
Als Pseudo-Azulene werden Verbindungen bezeichnet, bei denen eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppierung des Azulens durch $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ oder $\text{N}-\text{R}$ ersetzt wird, wobei sich dann die freien Elektronenpaare der Heteroatome an der Bildung des π -Elektronen-Sextetts beteiligen²⁻⁶⁾.

In der Reihe dieser nichtbenzoiden Aromaten interessierte uns die Darstellbarkeit der heterocyclischen Kohlenwasserstoffe A, die sich vom Cyclopentachinolin⁷⁾ (B) ableiten.



C: R = R' = R''' = H; R'' = C₆H₅

D: R = R' = H; R'' = R''' = C₆H₅



B

Seit den Arbeiten von J. W. ARMIT und R. ROBINSON⁸⁾, die von 5,6- und 6,7-benz-kondensierten Cyclopentachinolinen ausgingen, sowie von LOS, SAXENA und STAFFORD³⁾, die Derivate von C und D erhielten, erschien die stufenweise Darstellung von Verbindungen des Typs A sehr aufschlußreich.

¹⁾ Teil der Dissertation. G. KEMPTER, Univ. Leipzig 1958/59.

²⁾ A. BAKER in A. TODD (Ed.) „Perspectives in Organ. Chemistry“, Interscience Publ. Inc., London 1956, S. 36.

³⁾ M. LOS, J. P. SAXENA und W. H. STAFFORD, Proc. chem. Soc. [London] 1957, 352.

⁴⁾ R. MAYER, Angew. Chem. 69, 481 [1957].

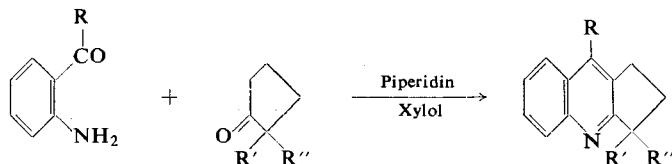
⁵⁾ G. V. BOYD, Chem. and Ind. 1957, 1244.

⁶⁾ G. V. BOYD, J. chem. Soc. [London] 1958, 1978.

⁷⁾ Vgl. Ring-Index Nr. 1759.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1922, 827; 1925, 1604.

Die Synthese der substituierten 6,7-Dihydro-cyclopentachinoline I—VI erfolgte durch piperidinkatalysierte thermische Kondensation des *o*-Amino-benzaldehyds und seiner Homologen mit Cyclopentanon oder seinen in 2-Stellung substituierten Derivaten, wobei Xylol als Schleppmittel zur Entfernung des Reaktionswassers verwandt wurde.



I: R = R' = H; R'' = -CH₂·C₆H₅

II: R = H; R', R'' = -CH·C₆H₅

III: R = CH₃; R' = R'' = H

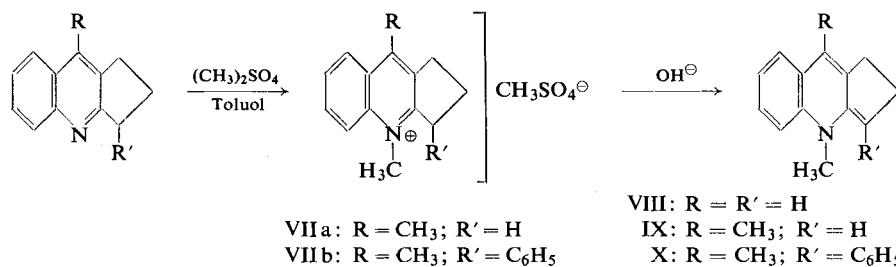
IV: R = CH₃; R' = H; R'' = -CH₂·C₆H₅

V: R = CH₃; R', R'' = -CH·C₆H₅

VI: R = CH₃; R' = H; R'' = C₆H₅

Die Methode der thermischen Kondensation erwies sich im Vergleich zu der seit BORSCHE u. a.^{9–13)} angewandten alkalischen oder sauren¹⁴⁾ Kondensation im Falle dieser am Fünfring nicht benzokondensierten und dadurch in Lösung weniger beständigen Substanzen als vorteilhaft. Die in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen kristallisieren gut. Ihre Dämpfe riechen stechend und chinolinartig. Die alkoholischen Lösungen fluoreszieren blau bis violett. Die Ausbeuten liegen bei 60–80% d.Th.

Die 6,7-Dihydro-cyclopentachinoline wurden in Toluol mit Dimethylsulfat in die Methosulfate VII und diese durch Alkali⁸⁾ in Homologe des 1-Aza-1-methyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatriens-(2.4.7) (VIII) übergeführt.



Dabei zeigte sich, daß die Stabilität der Verbindungen des Typs VIII stark abhängig ist vom Substituenten R'.

Im Gegensatz zum 1-Aza-1,4-dimethyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatrien-(2.4.7) (IX), das unter Stickstoff aufbewahrt werden muß, ist die entsprechende 7-phenyl-substituierte Verbindung X bereits völlig stabil.

⁹⁾ W. BORSCHE, Liebigs Ann. Chem. **377**, 70 [1910]; Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2203 [1908].

¹⁰⁾ W. BORSCHE und R. MANTEUFFEL, Liebigs Ann. Chem. **534**, 56 [1938].

¹¹⁾ W. BORSCHE und J. BARTENHEIER, Liebigs Ann. Chem. **548**, 50 [1941].

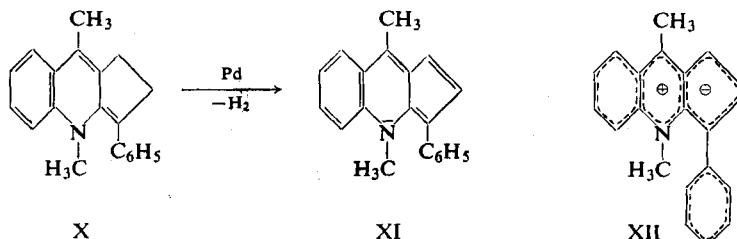
¹²⁾ V. A. PETROW, J. chem. Soc. [London] **1945**, 18.

¹³⁾ V. A. PETROW, J. chem. Soc. [London] **1947**, 634.

¹⁴⁾ G. R. CLEMO und D. G. I. FELTON, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1667.

Sie zeigt starke Neigung, in das um 2 Wasserstoffatome ärmere 1-Aza-1,4-dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatetraen-(2.4.5.7) (XI) (1,4-Dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-azalen) überzugehen.

Die Dehydrierung, die bereits in Cyclohexen partiell vor sich ging, gelang mit Schwefel in Xylool bzw. Selendioxyd in Toluol, wobei die Produkte schwer schwefelfrei zu erhalten waren bzw. Oxydationsreaktionen eintraten, so daß als präparativ günstigste Methode die Dehydrierung mit Pd/Tierkohle in siedendem Xylool im Stickstoffstrom gewählt wurde.



Die durch Chromatographie gereinigte Verbindung kristallisiert in fast schwarzen Nadeln und ist in Benzol mit intensiv violetter Farbe löslich. Sie ist schwach basisch und löst sich in 80-proz. Phosphorsäure mit gelbgrüner, in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe auf.

Auf Grund dieser Eigenschaften sowie der Analyse, der Spektren und der schonenden Darstellung aus einer eindeutigen Vorstufe kann XI als Pseudo-Azulen vom Typ XII angesprochen werden.

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

a) Absorptionsspektren im UV-Bereich

Die UV-Spektren der substituierten Cyclopentachinoline I, III, IV und VI sind untereinander sehr ähnlich und beweisen die Identität der zugrundeliegenden π-Elektronensysteme. Sie unterscheiden sich von denen der Verbindungen II und V, bei

Tab. 1. UV-Absorptionsmaxima der Verbindungen in Äthanol
(Werte der Maxima in mμ)

	I	III	IV	VI
λ _{max}	320; 307; 296; 236	318; 305; 282; 231	320; 306; 292; 235; 232	320; 307; 292; 231
log ε	3.87; 3.81; 3.67; 4.58	3.66; 3.64; 3.63; 4.51	3.87; 3.75; 3.71; 4.63; 4.62	3.83; 3.74; 3.71; 3.61
	II	V		
λ _{max}	376; 361; 283	357; 285		
log ε	4.45; 4.48; 4.51	4.48; 4.29		

denen das mesomeriefähige System durch die Benzalgruppe erweitert wird. Dies bedingt bei erhöhter Extinktion eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima.

Die UV-Spektren von X und seinem Dehydrierungsprodukt XI unterscheiden sich grundsätzlich von dem des entsprechenden 6,7-Dihydro-cyclopentachinolins (VI). Sie ergeben folgende Werte:

Tab. 2. UV-Absorptionsmaxima der Verbindungen X und XI in Cyclohexan
(Werte der Maxima in μm)

	X	XI
λ_{max}	358; 259	317; 305; 256
$\log \epsilon$	4.13; 4.27	4.54; 4.55; 4.27

b) Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich

Die Werte des Spektrums von XI im sichtbaren Bereich sind vergleichbar mit den von M. LOS, J. P. SAXENA und W. H. STAFFORD³⁾ für die Verbindungen C und D angegebenen sowie — in Ermangelung eines 1-phenylsubstituierten 5,6-Benzazulens — denen des 5,6-Benzazulens.

Tab. 3. Absorptionsmaxima verschiedener Verbindungen des „5,6-Benzazulen-Typs“ im sichtbaren Bereich (Werte der Maxima in μm)

	XI in Cyclohexan	C in Äthanol	D in Äthanol	5,6-Benzazulen in Cyclohexan
λ_{max}	540	532	554	557
$\log \epsilon$	3.20	3.01	3.23	2.50

c) Absorptionsspektren im IR-Bereich

Die Absorptionsspektren im IR-Bereich, die in KCl bzw. KBr angefertigt wurden, sind sehr bandenreich und kompliziert. Ihre Diskussion ist gegenwärtig sehr schwierig.

Die optischen Messungen wurden von den Herren Dipl.-Chem. R. BORSENDORF und Dipl.-Chem. M. SCHOLZ im sichtbaren und im UV-Bereich mit dem Universal-Spektrophotometer von Zeiß-Jena und im IR-Bereich mit dem UR 10 von Zeiß-Jena durchgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

7-Benzyl-6,7-dihydro cyclopentachinolin (I): 12 g *o*-Amino-benzaldehyd und 17 g *l*-Benzyl-cyclopantanone-(2) werden in 50 ccm Xylol und 1 ccm Piperidin gelöst. Beim Anheizen auf 150° setzt die Wasserabspaltung ein, die durch kontinuierliches Zutropfenlassen und Abdestillieren von 100 ccm Xylol in 30 Min. zu Ende gebracht wird. Nach Abdestillieren des Xylols i. Vak. wird mehrmals fraktioniert. Dabei müssen Kolonne und Kühler zur Verhinderung der vorzeitigen Kristallisation geheizt sein. I siedet bei 205—206°/2 Torr; es kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 82° (aus Äthanol); Ausb. 15.5 g (60% d. Th.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.3) Ber. C 87.99 H 6.61 N 5.40 Gef. C 87.43 H 6.78 N 5.31

Die in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen II—VI wurden aus *o*-Amino-benzaldehyd bzw. *o*-Amino-acetophenon und den entsprechend substituierten Cyclopantanonen analog gewonnen.

Tab. 4. Übersicht über die hergestellten 6.7-Dihydro-cyclopentachinoline

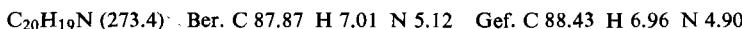
Ver- bin- dung	Kon- densat- Temp. °C	Ausb. in % d. Th.	Sdp. 2 °C	Schmp. °C (aus Äthanol)	Kristalltracht	Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
							C	H	N
I	150	60	205—206	82	Farblose Nadeln	$C_{19}H_{17}N$ (259.3)	Ber. 87.99	6.61	5.40
							Gef. 87.43	6.78	5.31
II	150	60	228—229	138	Farblose Spieße *)	$C_{19}H_{15}N$ (257.3)	Ber. 88.68	5.88	5.44
							Gef. 88.81	6.02	4.74
III	160	70	150—151	62	Farblose Nadeln **)	$C_{13}H_{13}N$ (183.2)	Ber. 85.20	7.15	7.65
							Gef. 84.97	7.21	7.78
IV	180	75	225—226	95	Farblose, rosetten- artige Nadeln ***)	$C_{20}H_{19}N$ (273.4)	Ber. 87.87	7.01	5.12
							Gef. 88.17	7.03	5.14
V	150	60	239—240	149	Farblose Spieße m. gelbl. Schimmer	$C_{20}H_{17}N$ (271.3)	Ber. 88.52	6.32	
							Gef. 88.84	6.63	
VI	180	80	221—222	91	Farblose Nadeln	$C_{19}H_{17}N$ (259.3)	Ber. 87.99	6.61	5.40
							Gef. 88.32	6.46	5.29

*) Werden an der Luft schwach grünlich. **) Aus Cyclohexan. ***) Werden an der Luft blaßgelb.

Methosulfat des 4-Methyl-7-phenyl-6.7-dihydro-cyclopentachinolins (VIIb): 13 g VI werden in 20 ccm absol. Toluol in der Siedehitze gelöst und 19 g *Dimethylsulfat* in 10 ccm absol. Toluol unter Rühren zugegeben. Der farblose Niederschlag wird nach 1 Stde. abgesaugt und mit wenig kaltem Toluol gewaschen.

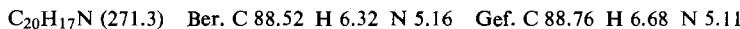
Das *Methosulfat VIIb* bildet farblose, watteartig verfilzte Kristalle vom Schmp. 215° (aus Butanol) mit stark bitterem Geschmack; Ausb. 19 g (95% d. Th.).

1-Aza-1,4-dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatrien-(2.4.7) (X): 3.9 g VIIb werden in 50 ccm Wasser durch Aufkochen gelöst und dem heißen Filtrat 10-proz. Kalilauge zugesetzt, so daß eine tiefgelbe Farbe auftritt und die Lösung alkalisch bleibt. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadeln ab, die abfiltriert werden. X bildet gelbe, lange Spieße vom Schmp. 112° (aus Äthanol); Ausb. 2.3 g (85% d. Th.).



1-Aza-1,4-dimethyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatrien-(2.4.7) (IX): Aus III über das Methosulfat VIIa analog der Darstellung von X aus VI über VIIb. Braune Nadeln, die sich an der Luft zersetzen. Schmp. etwa 105°; Ausb. 60% d. Th.

1-Aza-1,4-dimethyl-7-phenyl-2,3-benzo-bicyclo-[0.3.4]-nonatetraen-(2.4.5.7) (XI) (1,4-Dimethyl-7-phenyl-2,3-benz-azalen): 2.73 g X werden in 100 ccm Xylol gelöst und nach Zugabe von 0.5 g Pd/Tierkohle (10-proz.) 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei läßt man gereinigten Stickstoff durch die Lösung perlen. Nach dem Abkühlen wird filtriert und i. Vak. auf dem Wasserbad auf 20 ccm eingedampft. Die Lösung wird mehrmals an Al_2O_3 (RIEDEL-DE HAËN, stand.) chromatographiert. Beim Eluieren mit Toluol bleibt die Ausgangssubstanz X im oberen Teil der Säule zurück. XI bildet derbe, brockige, schwarze Kristalle vom Schmp. 118—119°, die sich violett in Toluol lösen und mit 80-proz. Phosphorsäure gelbgrüne, mit konz. Schwefelsäure orangefarbene Lösungen unter Salzbildung liefern. Ausb. 1.4 g (53% d. Th.).



Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalyt. Abteilung des Institutes für Organische Chemie der Universität Leipzig durchgeführt.