

WILHELM TREIBS, JOACHIM HIEBSCH<sup>1)</sup>

und HANS-JOACHIM NEUPERT<sup>2)</sup>

Über bi- und polycyclische Azulene, XXXVIII<sup>3)</sup>

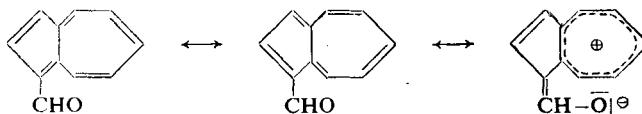
### Synthesen von Azulencarbonsäure-nitrilen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 17. November 1958)

1- bzw. 3-Cyan-azulene lassen sich aus Azulenaldoximen durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid darstellen. Verschiedentlich tritt daneben eine Umlagerung des Oxims zur Acetaminoverbindung ein. Bei Umsetzung von Azulen mit Bromcyan entstehen Nitrile durch direkte Substitution. Die Nitrile sind sehr reaktionsträge Verbindungen. Ihre Inaktivität wird durch eine polare Struktur erklärt. Die spektralen Verschiebungen gegenüber den zugrundeliegenden Azulenen und die Halbstufenpotentiale werden angegeben.

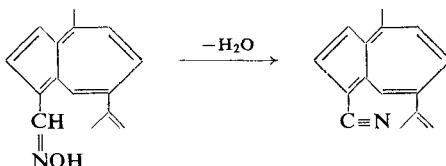
In unserer letzten Veröffentlichung<sup>3)</sup> berichteten wir über die Darstellung von Azulen-aldehyden-(1) bzw. -(3) nach VILSMEIER und deren Eigenschaften. Die Aldehyde sind bemerkenswert reaktionsträge. Viele für aromatische Aldehyde charakteristische Reaktionen lassen sich nicht immer verwirklichen, was durch polare, den Troponen vinyloge Strukturen erklärt werden kann.



So lässt sich beispielsweise die Aldehydgruppe weder mit Tollens-Reagenz noch mit Fehlingscher Lösung nachweisen, setzt sich aber mit den üblichen Carbonylreagenzien wie Hydroxylamin, Semicarbazid und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu normalen Derivaten um.

#### A. DARSTELLUNG

Da die Oxydation der Aldehydgruppe zur Carbonsäure nur in einem, bisher nicht reproduzierbaren Fall gelang, versuchten wir aus den Oximen durch Wasserabspaltung zu Azulencarbonsäure-nitrilen zu gelangen und diese durch Verseifung in die gewünschten Carbonsäuren überzuführen. Die Wasserabspaltung aus den leicht zu-



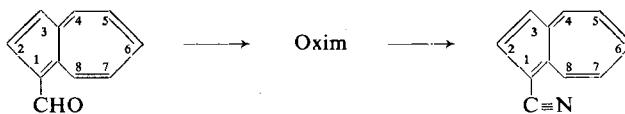
<sup>1, 2)</sup> Aus den Dissertationen, Univ. Leipzig 1958/59.

<sup>3)</sup> XXXVII. Mitteil.: W. TREIBS, H.-J. NEUPERT und J. HIEBSCH, Chem. Ber. 92, 141 [1959].

gänglichen Aldoximen ist ein bequemer Weg und ist in der Azulenreihe schon von H. WILLSTAEDT<sup>4)</sup> zur Darstellung von Cyan-lactaroviolin angewendet worden.

Als wasserabspaltendes Mittel wird überwiegend Acetanhydrid, daneben Acetylchlorid und Thionylchlorid benutzt, wobei man das bei der Darstellung von Azulen-aldoximen erhaltenen Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren unmittelbar einsetzt. Wir verwandten Acetanhydrid, da bei der Reaktion mit Thionylchlorid, selbst in einem inerten Verdünnungsmittel, starke Verharzung eintrat. Die Wasserabspaltung findet schnell und vollständig durch 20–30 Min. langes Sieden des Oxims mit Acetanhydrid statt. Die Ausbeuten betragen, abgesehen von einigen Fällen, bei denen das Nitril nur als Nebenprodukt entsteht (s. u.), im Durchschnitt 80–90%.

Folgende Nitrile wurden aus den entsprechenden Aldehyden<sup>3)</sup> über die Oxime hergestellt (Tab. 1).



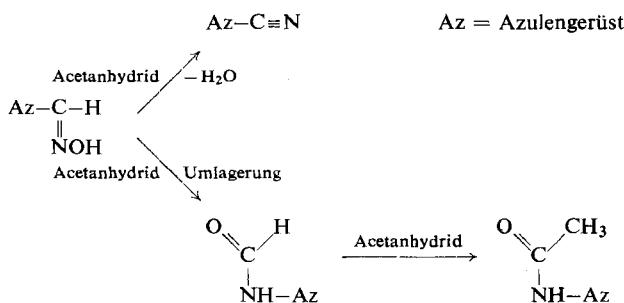
Tab. 1. Übersicht über die hergestellten Azulennitrile

Ausgangsstoff	Nitril
Azulen-aldehyd-(1)	1-Cyan-azulen (I)
1-Methyl-azulen-aldehyd-(3)	1-Methyl-3-cyan-azulen (II)
4,7-Dimethyl-azulen-aldehyd-(1)	4,7-Dimethyl-1-cyan-azulen (III)
4,8-Dimethyl-azulen-aldehyd-(1)	4,8-Dimethyl-1-cyan-azulen (IV)
1,4,7-Trimethyl-azulen-aldehyd-(3)	1,4,7-Trimethyl-3-cyan-azulen (V)
2,4,8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)	2,4,8-Trimethyl-1-cyan-azulen (VI)
Guajazulen-aldehyd-(3)	3-Cyan-guajazulen (VII)
Isoguajazulen-aldehyd-(1)	1-Cyan-isoguajazulen (VIII)
Neo-isoguajazulen-aldehyd-(1)	1-Cyan-neo-isoguajazulen (IX)
Vetivazulen-aldehyd-(1)	1-Cyan-vetivazulen (X)
1,2,4-Trimethyl-7-isopropyl-azulen-aldehyd-(3)	1,2,4-Trimethyl-7-isopropyl-3-cyan-azulen (XI)
1,4,8-Trimethyl-2-isopropyl-azulen-aldehyd-(3)	1,4,8-Trimethyl-2-isopropyl-3-cyan-azulen (XII)
1,2-Benzazulen-aldehyd-(3)	3-Cyan-1,2-benzazulen (XIII)
Azulen-dialdehyd-(1,3)	1,3-Dicyan-azulen (XIV)
Isoguajazulen-dialdehyd-(1,3)	1,3-Dicyan-isoguajazulen (XV)

Bei Azulenaldoximen aus sterisch stark gehinderten Aldehyden (z. B. Vetivazulen-aldehyd-(1)) erfolgt die Wasserabspaltung mittels Acetanhydriids nicht normal. Vielmehr entsteht das Nitril nur als Nebenprodukt (und zwar mit zunehmender sterischer Hinderung des Aldehyds bzw. Oxims mit sinkender Ausbeute), als Hauptprodukt dagegen nach Analyse und IR-Spektrum ein Acetamino-azulen, dessen Bildung nur mit einer Beckmannschen Umlagerung des Oxims, gefolgt von einer Umacylierung erklärt werden kann. In diesen Fällen erfolgt also neben der Wasserabspaltung in zunehmendem Maße mit steigender sterischer Hinderung als Ausweichreaktion die Beckmannsche Umlagerung, und zwar gleichgültig, von welcher Form des Oxims man

<sup>4)</sup> Svensk kem. Tidskr. 1946, 23.

ausgeht. Da aus der *trans*-Form ein Azulen-carbonsäureamid entstehen müßte, muß die Bildung des Acetylamins aus der *cis*-Form erfolgen.



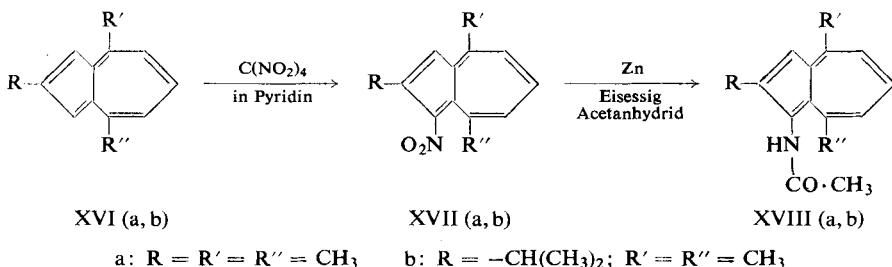
Die Reaktion wurde bei einigen Oximen näher untersucht (Tab. 2), bei anderen, so beim 1,2,4-Trimethyl-7-isopropyl-azulen-aldoxim-(3), wurde sie zwar festgestellt, aber nicht näher verfolgt. Bei sterisch ungehinderten Aldehyden wurde die Bildung einer Acetaminoverbindung nicht beobachtet.

Tab. 2. Bildung von Acetamino-azulenen aus sterisch gehinderten Azulenaldoximen

Oxim	Ausb. an Nitril in % d.Th.	Acetaminoverbindung
2.4.8-Trimethyl-azulen-aldoxim-(1)	45 VI	1-Acetamino-2.4.8-trimethyl-azulen (XVIII a)
Vetivazulen-aldoxim-(1)	20 X	1-Acetamino-vetivazulen (XVIII b)
1.4.8-Trimethyl-2-isopropyl-azulen-aldoxim-(3)	6 XII	3-Acetamino-1.4.8-trimethyl-2-isopropyl-azulen (XIX)

XIX zeigte trotz mehrmaliger Umkristallisation keinen scharfen Schmelzpunkt.

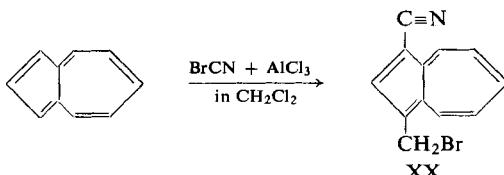
Daß bei der Behandlung von Azulenaldoximen mit Acetanhydrid Acetamino-azulene entstehen, wurde durch deren Synthese gesichert. Die durch Nitrierung von 2.4.8-Trimethyl-azulen (XVIa) bzw. Vetivazulen (XVIb) mit Tetranitromethan in Pyridin nach dem Verfahren von K. A. SCHEIBL<sup>5)</sup> entstehenden 1-Nitro-azulene XVIIa bzw. b geben bei der acetylierenden Reduktion mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid die entsprechenden 1-Acetaminooverbindungen. Diese sind mit den aus den



<sup>5)</sup> Dissertat. Eidgenössische Techn. Hochschule Zürich, 1952.

Oximen erhaltenen Verbindungen XVIIIa bzw. b nach Schmelzpunkt, Misch-Schmp. und spektralem Verhalten völlig identisch.

Die Darstellung von *Cyanazulen* gelang im Falle des Azulens und Isoguajazulens auch durch *direkte Substitution* bei Einwirkung von *Bromcyan*<sup>6)</sup> in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei einigen Azulenen versagte diese Reaktion. In Methylenchlorid entstand überraschenderweise nicht das erwartete 1-Cyan-azulen; vielmehr wurde neben unverändertem Azulen und geringen Mengen 1,3-Dicyan-azulen (XIV) aus dem Reaktionsgemisch eine Substanz isoliert, die nach Analyse und IR-Spektrum neben einer C≡N-Gruppe Brom in aliphatischer Bindung enthielt. Offenbar ist hier gleichzeitig eine Friedel-Crafts-Reaktion mit dem Bromcyan und dem Lösungsmittel erfolgt unter Austausch des Chlors durch Brom, so daß der entstehenden Verbindung die Konstitution XX eines 1-Brommethyl-3-cyan-azulens zukommen dürfte.



Dagegen erhält man in Schwefelkohlenstoff das erwartete 1-Cyan-azulen (I) neben 1,3-Dicyan-azulen (XIV).

Auf die gleiche Art wurde 1-Cyan-isoguajazulen (VIII) dargestellt. Die so gewonnenen Verbindungen sind identisch mit den aus den Oximen hergestellten.

#### B. EIGENSCHAFTEN

Die bisher dargestellten Cyanazulene kristallisieren gut, sind bemerkenswert stabil und gleichen in ihrer Reaktionsträgheit den Azulenaldehyden. Die folgenden Versuche wurden hauptsächlich mit 1-Cyan-isoguajazulen (VIII) ausgeführt, da sich Isoguajazulen vor den anderen bisher untersuchten Azulenen durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnet und wir eine solche auch bei seinen Derivaten erwarteten. Da sich VIII ebenso wie 1-Cyan-azulen (I) und einige andere Cyanazulene äußerst reaktionsträge verhielt, dürfte auch für andere Nitrile der Azulenreihe das gleiche zutreffen.

So wurde bei Reduktionsversuchen der Nitrilgruppe zur Aminogruppe mit Zink und Eisessig, Natrium in Äthyl- bzw. Isoamylalkohol, und selbst mit Chrom(II)-acetat stets nur unverändertes Nitril zurückgewonnen. Auch bei der acetylierenden Reduktion der Oxime fand lediglich Wasserabspaltung zum Nitril statt. Mit Lithiumalanat trat Entfärbung ein, jedoch gelang nach der Aufarbeitung eine anschließende Dehydrierung mittels Chloranils zum betreffenden Azulen nicht.

Bei den Versuchen der Verseifung zu Carbonsäuren wurde trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen stets nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Eine Abspaltung der Nitrilgruppe trat selbst beim Erhitzen mit konzentrierterer Schwefelsäure nicht ein. Ebensowenig konnte die Wasseranlagerung zum Säureamid verwirklicht werden. Mit Grignard-Reagenz setzte sich die Nitrilgruppe

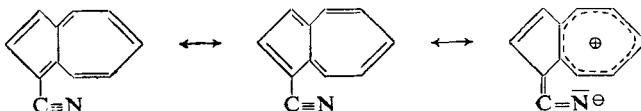
<sup>6)</sup> Vgl. K. HAFNER, Angew. Chem. 70, 413 [1958].

Tab. 3. Spektrale Daten der Cyanazulene im sichtbaren und ultravioletten Bereich

Verbin- dung	Absorptionsspektren a) Sichtbar in Cyclohexan, $\lambda_{\max}$ in $\mu$ ( $\epsilon$ ) b) Sichtbar in Äthanol, $\lambda_{\max}$ in $\mu$ ( $\epsilon$ ) c) UV in Cyclohexan, $\lambda_{\max}$ in $\mu$ ( $\log \epsilon$ )	Verschiebung $\Delta \lambda$ in $\mu$ des Haupt- maximums gegen- über dem des zugrundeliegenden Azulens
I	a) 557(440); 578(400); 603(375); 635(180); 667(175) b) 540(435) c) 360(3.77); 346(3.74); 294(4.67); 283(4.68)	-22 -39 +9
II	a) 545(280); 565(335); 588(400); 613(350); 640(345); 678(150); 718(156) b) 568(440) c) 374(3.88); 356(3.71); 297(4.36); 287(4.63); 236(4.37)	-20 -40 +10
III	a) 554(687); 598(650); 660(282) b) 544(790) c) 366(3.90); 347(3.78); 342(3.79); 294(4.64); 240(4.39)	-25 -35 +15
IV	a) 537(690); 555(640); 581(595); 608(290); 632(240) b) 522(720) c) 361(3.87); 346(3.90); 299(4.67); 292(4.66); 247(4.46)	-25 -40 +16
V	a) 582(530); 610(470); 632(445); 698(170) b) 565(595); 590(550) c) 379(3.93); 361(3.80); 312(4.40); 298(4.58); 247(4.37)	-26 -43 +12
VI	a) 520(492); 530(490); 550(465); 598(200); 615(155) b) 512(640) c) 367(3.52); 351(3.83); 302(4.68); 295(4.66); 250(4.34)	-27 -35 +15
VII	a) 580(550); 625(450); 690(155) b) 562(615) c) 377(3.97); 360(3.87); 297(4.60); 248(4.37)	-25 -43 +12
VIII	a) 535(560); 562(525) b) 524(590) c) 368(3.64); 349(3.73); 299(4.68); 234(4.28)	-30 -41 +11
IX	a) 520(505); 542(480); 556(460); 596(205); 612(160) b) 507(625) c) 370(3.38); 355(3.85); 304(4.77); 295(4.75); 231(4.40)	-23 -36 +16
X	a) 523(510); 550(479) b) 508(640) c) 351(3.67); 303(4.53); 295(4.48); 252(4.11)	-21 -36 +15
XI	a) 568(448); 600(398) b) 548(540) c) 382(3.78); 362(3.82); 305(4.69); 247(4.35)	-20 -40 +13
XII	a) 555(490); 590(430) b) 546(635) c) 379(3.49); 363(3.79); 350(3.68); 312(4.69); 301(4.65); 253(4.31)	-22 -31 +17
XIII	a) 495(165); 510(270); 552(370); 599(405); 642(260); 663(290); 720(100); 742(105) b) 536(435); 576(450); 630(310); 690(105) c) 398(3.86); 377(3.72); 335(4.57); 320(4.68); 308(4.60); 228(4.59)	-16 -39 +22
XIV	a) 523(535); 560(495) (in Benzol) b) 515(585) c) 364(3.83); 334(3.68); 298(4.63); 257(4.22); 230(4.62) (in Äthanol)	-56 (2 x (-28)) -64 (2 x (-32)) +24 (2 x (+12))
XV	a) 515(930); 545(905); 557(881); 594(420); 609(336) b) 505(776) c) 375(4.06); 349(4.03); 307(4.88); 236(4.87)	-50 (2 x (-25)) -60 (2 x (-30)) +19 (2 x (+9.5))

weder in Äther noch in siedendem Toluol um. Durch Einwirkung von Phosgen auf Azulene gelingt in manchen Fällen die direkte Synthese von Azulencarbonsäuren, worüber in der XXXIX. Mitteilung berichtet werden wird.

Die Reaktionsträgheit der Cyanazulene erklären wir vorläufig in Analogie zu den Azulenaldehyden mit einer polaren Struktur.



Daß polare Strukturen am Grundzustand beteiligt sein müssen, folgt schon aus der Tatsache, daß das längstwellige Absorptionsmaximum beim Übergang von einem unpolaren Lösungsmittel niedriger Dielektrizitätskonstante zu einem polaren Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante wie bei den Azulenaldehyden hypsochrom verschoben wird (siehe Abschnitt C).

#### C. SPEKTREN

Durch die Einführung einer Nitrilgruppe (Substituent 2. Ordnung) in das Azulen-System in 1- bzw. 3-Stellung wird erwartungsgemäß das Hauptmaximum im sichtbaren Gebiet hypsochrom verschoben. Jedoch ist der Einfluß im allgemeinen größtordnungsmäßig geringer als der der Aldehydgruppe. Die durchschnittliche spektrale Verschiebung bei den bisher dargestellten Nitrilen liegt bei  $-23 \text{ m}\mu$ ; es treten aber bei einzelnen Nitrilen Abweichungen von diesem Wert bis zu  $\pm 7 \text{ m}\mu$  auf. Die Dinitrile zeigen den doppelten Wert.

In polaren Lösungsmitteln, wie Äthanol, schwanken die Verschiebungen um den Mittelwert  $-38 \text{ m}\mu$ . Die spektralen Daten der sichtbaren und UV-Spektren sind aus der Tabelle 3 zu entnehmen, in der die Absorptionsmaxima mit den zugehörigen Extinktionen zusammengestellt sind.

Über die Spektren der übrigen dargestellten Azulene siehe Versuchsteil.

Die Spektren wurden von den Herren Dipl.- Chem. M. SCHOLZ und R. BORSDORF mit dem Universal-Spektralphotometer Carl Zeiß, Jena, aufgenommen. Die Werte weisen folgende Fehler auf: Im sichtbaren Spektralbereich  $\pm 2 \text{ m}\mu$  in  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\pm 10$  Einheiten in  $\epsilon$ , im ultravioletten Spektralbereich  $\pm 2 \text{ m}\mu$  in  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\pm 1.5\%$  in  $\log \epsilon$ .

#### D. POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER CYANAZULENE

Die Nitrile und Dinitrile der Azulene geben eine Welle, die im gesamten untersuchten  $p\text{H}$ -Bereich von 1–12 vom  $p\text{H}$ -Wert unabhängig ist. Die Welle weist bei den Nitrilen und Dinitrilen die gleiche Höhe auf, aus der man auf eine einelektronische Reduktion schließen kann. Auf Grund der  $p\text{H}$ -Unabhängigkeit und der gleichen Stufenhöhen der Nitrile und Dinitrile ist anzunehmen, daß der reduktive Angriff nicht an der CN-Gruppe, sondern am Azulenkern erfolgt.

Jedoch wirkt die CN-Gruppe potentialverschiebend, und zwar als elektronegativer Substituent nach positiveren Werten. Die Potentialverschiebung zu positiveren Werten beträgt im Durchschnitt 340 mV gegenüber den Azulenkohlenwasserstoffen.

Im einzelnen wurden folgende Halbstufenpotential-Werte  $-E_{1/2}$  gefunden:

Tab. 4. Polarographische Halbstufenpotentiale der Cyanazulene

Verbindung	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XIII	XIV	XV
$-E_{1/2}$ in Volt	1.30	1.42	1.41	1.47	1.45	1.58	1.54	1.58	1.65	1.53	1.60	1.26	0.97	1.13

Die unterschiedlichen  $-E_{1/2}$ -Werte sind auf den Einfluß der verschiedenen Alkylsubstituenten bzw. auf deren Stellung zurückzuführen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boetius M“ bestimmt und sind korrigiert.

1. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Oxime aus den Azulenaldehyden:* 200 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* werden in 1 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm 1*n* NaOH versetzt. Das Gemisch gibt man zu einer Lösung von 100 mg *Azulenaldehyd* in soviel Äthanol, daß eine klare Lösung entsteht, und erhitzt 30 Min. zum Sieden. Das beim Abkühlen auskristallisierende oder durch Zusatz von Wasser ausgefällte Oxim wird abgesaugt und getrocknet. Dieses aus *cis*- und *trans*-Isomeren bestehende Oxim-Gemisch wird ohne weitere Reinigung zur Wasserabspaltung eingesetzt.

2. *Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von Cyan-azulenen durch Wasserabspaltung aus Azulenaldoximen:* Das nach vorstehender Vorschrift erhaltene *Oximgemisch* wird mit 5 ccm frisch dest. *Acetanhydrid* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zersetzt, ausgeäthert, die Ätherlösung mit verd. Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das erhaltene Nitril zur Reinigung und Trennung von evtl. mitentstandenem Acetamino-azulen an Aluminiumoxyd (BROCKMANN) chromatographiert.

*1-Cyan-azulen (I):* Chromatographiert mit Benzol/Methylenchlorid (1:1). Aus Petroläther (30–50°) rote Blättchen vom Schmp. 51.5–52°. Ausb. 87 % d. Th.

$C_{11}H_7N$  (153.2) Ber. C 86.24 H 4.61 N 9.15 Gef. C 86.38 H 4.52 N 9.14

*1-Methyl-3-cyan-azulen (II):* Chromatographiert mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Aus Petroläther (60–70°) blauviolette Kristalle vom Schmp. 101–102°. Ausb. 90 % d. Th.

$C_{12}H_9N$  (167.2) Ber. C 86.20 H 5.43 N 8.38 Gef. C 86.43 H 5.28 N 8.12

*4.7-Dimethyl-1-cyan-azulen (III):* Chromatographiert mit Benzol/Cyclohexan (6:4). Aus Benzol/Petroläther braunviolette Nadeln vom Schmp. 132.5–133.5°. Ausb. 89 % d. Th.

$C_{13}H_{11}N$  (181.2) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.73 Gef. C 86.33 H 6.28 N 7.54

*4.8-Dimethyl-1-cyan-azulen (IV):* Chromatographiert mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Aus Benzin (60–70°) rote Nadelchen vom Schmp. 105–106°. Ausb. 87 % d. Th.

$C_{13}H_{11}N$  (181.2) Ber. C 86.15 H 6.12 N 7.73 Gef. C 86.10 H 6.19 N 7.84

*1.4.7-Trimethyl-3-cyan-azulen (V):* Chromatographiert mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Aus Benzol/Petroläther dunkelblaue Kristalle vom Schmp. 146–146.5°. Ausb. 82 % d. Th.

$C_{14}H_{13}N$  (195.2) Ber. C 86.12 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.03 H 6.92 N 7.20

2.4.8-*Trimethyl-1-cyan-azulen* (VI): Chromatographiert mit Benzol. Aus Benzol/Petroläther rote Nadeln vom Schmp. 115–116°. Ausb. 45 % d. Th.

$C_{14}H_{13}N$  (195.2) Ber. C 86.12 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.35 H 6.83 N 7.24

Im oberen Teil der Chromatographiersäule wird das bei der Umsetzung mitentstandene 1-*Acetamino-2.4.8-trimethyl-azulen* (XVIIIa) als blauviolette Zone festgehalten. Es kann mit Benzol/Äthanol (9:1) eluiert werden und bildet beim Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol blauviolette Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ausb. 51 % d. Th. Das Produkt ist identisch mit dem durch acetylierende Reduktion von 1-Nitro-2.4.8-trimethyl-azulen (XVIIa) erhaltenen (s. u. 4).

3-*Cyan-guajazulen* (VII): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (4:1). Aus Petroläther (45–55°) blauviolette Nadeln vom Schmp. 72–73°. Ausb. 88 % d. Th.

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.07 H 7.60 N 6.25

1-*Cyan-isoguajazulen* (VIII): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (4:1). Aus Petroläther (45–55°) rote Nadeln vom Schmp. 148–149°. Ausb. 90 % d. Th.

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.05 H 7.68 N 6.14

1-*Cyan-neo-isoguajazulen* (IX): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (9:1). Aus Petroläther (30–50°) rote Nadeln vom Schmp. 91–92°. Ausb. 72 % d. Th.

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 85.87 H 7.58 N 6.13

1-*Cyan-vetivazulen* (X): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (9:1). Aus Petroläther (30–50°) hellrote Nadeln vom Schmp. 82.5–83.5°. Ausb. 20 % d. Th.

$C_{16}H_{17}N$  (223.3) Ber. C 86.06 H 7.67 N 6.27 Gef. C 86.19 H 7.91 N 6.09

Im oberen Teil der Chromatographiersäule bleibt als violette Zone das mitentstandene 1-*Acetamino-vetivazulen* (XVIIIb) hängen, das mit Benzol/Methylenchlorid (1:1) eluiert werden kann. Aus währ. Äthanol bildet es violette Blättchen vom Schmp. 207–208°. Ausb. 75 % d. Th.

$C_{17}H_{21}NO$  (255.4) Ber. C 79.94 H 8.29 N 5.49 Gef. C 80.16 H 8.31 N 5.52

Die Substanz ist identisch mit dem durch acetylierende Reduktion von 1-Nitro-vetivazulen (XVIIb) erhaltenen Produkt (s. u. 4).

1.2.4-*Trimethyl-7-isopropyl-3-cyan-azulen* (XI): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (1:1). Aus Petroläther (60–70°) violette Nadeln vom Schmp. 146–147°. Ausb. 30 % d. Th.

$C_{17}H_{19}N$  (237.3) Ber. C 86.04 H 8.07 N 5.90 Gef. C 85.87 H 8.16 N 5.97

Die mitentstandene Acetaminoverbindung wurde nicht näher untersucht.

1.4.8-*Trimethyl-2-isopropyl-3-cyan-azulen* (XII): Chromatographiert mit Cyclohexan/Äther (9:1). Aus Petroläther (30–50°) braune Nadeln vom Schmp. 110–111°. Ausb. 6 % d. Th.

$C_{17}H_{19}N$  (237.3) Ber. N 5.90 Gef. N 6.09

Das als Hauptprodukt entstehende 3-Acetamino-1.4.8-trimethyl-2-isopropyl-azulen (XIX) konnte nicht analysenrein erhalten werden.

3-*Cyan-1,2-benzazulen* (XIII): Chromatographiert mit Benzol/Cyclohexan (1:1). Aus Benzol/Petroläther dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 154–155°. Ausb. 92 % d. Th.

$C_{15}H_9N$  (203.2) Ber. C 88.64 H 4.47 N 6.89 Gef. C 88.32 H 4.59 N 7.06

1,3-*Dicyan-azulen* (XIV): Chromatographiert mit Benzol. Aus Äthanol oder Aceton rote Nadeln. Sublimiert bei 245–260°. Ausb. 88 % d. Th.

$C_{12}H_6N_2$  (178.2) Ber. C 80.88 H 3.40 N 15.72 Gef. C 81.02 H 3.66 N 15.73

*1,3-Dicyan-isoguajazulen (XV):* Chromatographiert mit Cyclohexan/Benzol (1:1). Aus Benzol/Petroläther rote Nadeln vom Schmp. 214–215°. Ausb. 78 % d. Th.

$C_{17}H_{16}N_2$  (248.3) Ber. C 82.22 H 6.50 N 11.29 Gef. C 82.36 H 6.36 N 11.17

### 3. Umsetzung von Bromcyan mit Azulen

a) In Schwefelkohlenstoff: 100 mg Azulen und 200 mg frisch dargestelltes Bromcyan werden, gelöst in 10 ccm Schwefelkohlenstoff, mit 200 mg  $AlCl_3$  1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit Wasser und Salzsäure wird mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei eine Auf trennung in eine schneller wandernde violette und eine rote Zone erfolgt. Der violette Anteil bildet nach Umkristallisation aus Petroläther violette Blättchen, die nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Spektren identisch mit dem aus Azulen-aldoxim-(I) durch Wasserabspaltung erhaltenen *1-Cyan-azulen* (I) sind. Der rote Anteil zeigt die gleichen Eigenschaften wie *1,3-Dicyan-azulen* (XIV).

b) In Methylenechlorid: Führt man die obige Reaktion statt in Schwefelkohlenstoff in Methylenchlorid bei gelindem Erwärmen durch, so erhält man nach analoger Aufarbeitung ein Chromatogramm aus einer unteren violetten und oberen roten Zone. Letztere besteht aus *1,3-Dicyan-azulen* (XIV). Der violette Anteil bildet nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther violette Nadeln des *1-Brommethyl-3-cyan-azulens* (XX) vom Schmp. 169–170°. Sichtbares Spektrum a) in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  582, 609, 633, 672, 702 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 500, 440, 435, 190, 175); b) in Äthanol:  $\lambda_{max}$  564 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 565); UV-Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  377, 358, 302, 291, 237 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  = 3.99, 3.81, 4.63, 4.58, 4.42).

$C_{12}H_8BrN$  (246.1) Ber. C 58.57 H 3.28 Br 32.47 N 5.69

Gef. C 58.74 H 3.42 Br 32.48 N 5.89

Auf analoge Weise entstehen aus Isoguajazulen nach Vorschrift a) die Nitrile VIII und XV.

### 4. Darstellung der Nitroazulene XVIIa und b und acetylierende Reduktion zu XVIIIa und b

*1-Nitro-2,4,8-trimethyl-azulen (XVIIa):* 250 mg (1.47 mMol) *2,4,8-Trimethyl-azulen* (XVIa) löst man in 5 ccm Pyridin und gibt 300 mg (1.53 mMol) *Tetranitromethan*, gelöst in 1 ccm Äthanol, hinzu, wobei unter Erwärmung Farbumschlag von Rotviolett nach Rot erfolgt. Nach 10 Min. wird mit 50 ccm Äther verdünnt und 4 mal mit je 50 ccm 7-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird dann neutral gewaschen und getrocknet, der Rückstand nach Verdampfen des Lösungsmittels mit Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Nitroazulen wandert als braune Zone. Aus Petroläther/Äther umkristallisiert, bildet XVIIa derbe, rote Kristalle vom Schmp. 84–85°. Ausb. 270 mg (85.4 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  523 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 605); UV-Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  288, 243 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  = 4.48, 4.48).

$C_{13}H_{11}NO_2$  (215.2) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51 Gef. C 72.59 H 5.90 N 6.74

*1-Nitro-vetivazulen (XVIIb):* Analog mit 250 mg (1.27 mMol) *Tetranitromethan*. Wandert an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan/Äther (4:1) als braune Zone. Aus Petroläther/Äther umkristallisiert, derbe braunrote Kristalle vom Schmp. 95–96°. Ausb. 275 mg (89.6 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  528 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 605); UV-Spektrum in Cyclohexan:  $\lambda_{max}$  289, 244 m $\mu$  ( $\log \epsilon$  = 4.58, 4.50).

$C_{15}H_{17}NO_2$  (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 N 5.75 Gef. C 73.97 H 6.88 N 5.63

*1-Acetamino-2,4,8-trimethyl-azulen (XVIIIa):* 135 mg *Nitroazulen XVIIa* löst man in 15 ccm frisch dest. *Acetanhydrid* und 5 ccm Eisessig, versetzt mit 1 g wasserfreiem Natrium-

acetat und erhitzt auf 90°. Bei dieser Temperatur gibt man 1.5 g Zinkstaub zu und erwärmt die Reaktionsmischung weitere 25 Min., wobei Farbänderung von Rot nach Violett erfolgt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, äthert aus und wäscht die Ätherauszüge neutral. Der Rückstand wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels an Aluminiumoxyd mit Benzol/Äthanol (9:1) chromatographiert. Aus Benzol/Äthanol blauviolette Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ausb. 132 mg (92.6 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  550 m $\mu$  ( $\epsilon = 455$ ); UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  347, 335, 289, 248, 231 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.68, 3.59, 4.81, 4.62, 4.79$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$  (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.68 H 7.37 N 6.32

*1-Acetamino-vetivazulen (XVIIb):* Analog aus 150 mg *1-Nitro-vetivazulen* (XVIIb). Chromatographiert mit Benzol/Methylenchlorid (1:1). Aus wässr. Äthanol violette Blättchen vom Schmp. 207–208°. Ausb. 148 mg (94 % d. Th.). Sichtbares Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  548 m $\mu$  ( $\epsilon = 445$ ); UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\text{max}}$  347, 333, 289, 245 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3.70, 3.63, 4.72, 4.52$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}$  (255.4) Ber. C 79.94 H 8.29 N 5.49 Gef. C 79.93 H 8.00 N 5.57

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

VALENTIN ZANKER und PAUL SCHMID

## Die Tieftemperaturspektren der angulären und linear-angulären Benz- und Dibenzacridine

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 17. November 1958)

Die Basen und Kationen der angulären und linear-angulären Benz- und Dibenzacridine werden bei Tieftemperatur ( $-183^{\circ}$ ) spektroskopisch untersucht. Es wird eine Bandenzuordnung nach den Modellvorstellungen von Platt und Clar sowie durch Vergleich mit früher untersuchten linearen Acridinen und den Homocyclen gleicher Ringzahl und Anordnung vorgenommen. — Dabei wird festgestellt, daß bei sämtlichen Basen der angulären Benz- und Dibenzacridine die längstwelligen Banden  $^1\text{L}_b$ -Banden im Plattschen Sinne sind, die nach Clar jeweils einer  $\alpha$ -Bande und somit einer Anregung der Molekel in *o*-Stellung bzw. an der Peripherie entsprechen. Daraus wird verständlich, daß diese Acridin-derivate besonders in photochemischer Hinsicht stabiler als die linearen Derivate mit der längstwelligen *p*-Bande sind.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen an Pyridin, Chinolin, Acridin, 2,3-Benzacridin (III) und deren Kationen berichtet. Dabei wurde als weiteres Glied dieser homologen Reihe das lineare 2,3;6,7-Dibenzacridin (VI) herausgestellt, das jedoch bisher nicht synthetisiert werden konnte. Schon sehr lange bekannt sind dagegen die isomeren, angulären

<sup>1)</sup> V. ZANKER und W. SCHMID, Chem. Ber. 90, 2253 [1957].