

WILHELM TREIBS, KARL-HEINZ JOST¹⁾, CHRISTA KURPJUN²⁾
und GISELA GRUNDKE-SCHROTH

Über bi- und polycyclische Azulene, XLVI³⁾

**Pikrylierung, Dimerisierung und Friedel-Crafts-Reaktionen
von Azulen**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Dezember 1960)

Pikrylchlorid führt bicyclische Azulene mit freier 1(≡3)-Stellung bereits ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren in 1(≡3)-Pikryl-azulene über. Bei tricyclischen Azulen (1.2-Benzazulen) tritt daneben Dimerisierung über das C-Atom 3 ein. Weiterhin bewirken PCl_5 , Chlorbenzol, 4-Chlor-1-nitro-benzol und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid eine Dimerisierung tricyclischer Azulene. Substitution durch die genannten Reagenzien findet nicht statt. *p*-Nitro-benzoylchlorid substituiert bei allen Azulen erst in Gegenwart von Katalysatoren. Nitrogruppen bewirken über Phenyl- und Benzoylsubstituenten hinweg erhebliche hypsochrome Verschiebungen im sichtbaren Azulen-spektrum.

Als wir vor einigen Jahren⁴⁾ Chamazulen zwecks Adduktbildung längere Zeit in Alkohol mit Pikrylhalogeniden erhitzten, erhielten wir neben dem Addukt 3-Pikryl-chamazulen, das durch unkatalysierte, elektrophile Substitution entstanden war. Die „Pikrylierungsreaktion“ hat sich inzwischen an den verschiedensten Stoffklassen als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Damit waren, unseres Wissens zum ersten Mal, unkatalysierte Substitutionen durch Arylhalogenide an aromatischen Systemen verwirklicht worden. Die vorliegende Arbeit sollte untersuchen, 1. ob auch Mono- und Dinitrochlorbenzole sowie Nitrobenzoylchloride zu analogen unkatalysierten Reaktionen befähigt seien und 2. welchen polarisierenden Einfluß Nitrogruppen über Phenyl- und Benzoylgruppen hinweg, gemessen an den Absorptionsverschiebungen im sichtbaren Gebiet, im Vergleich zu direkt an den gleichen Besetzungsstellen befindlichen Nitrogruppen, ausüben.

Die Pikrylierung mittels Pikrylchlorids und -jodids gelang bei allen bicyclischen Azulen mit unsubstituierter 1(≡3)-Stellung (Azulen, Guajazulen, Vetivazulen), erforderte aber sehr verschiedene Reaktionszeiten bzw. -temperaturen. In Überein-

¹⁾ Dissertat. Humboldt-Univ. Berlin 1958.

²⁾ Dissertat. Univ. Leipzig 1959.

³⁾ XLI. Mittel.: W. TREIBS, CHR. VOLLRAD und M. REIMANN, Liebigs Ann. Chem. **634**, 111 [1960]; XLII. Mittel.: W. TREIBS und M. SCHOLZ, Z. physik. Chem. **212**, 118 [1959]; XLIII. Mittel.: W. TREIBS und R. BORSORF, ebenda **214**, 206 [1960]; XLIV. Mittel.: W. TREIBS, A. RUDOLPH und H.-J. SCHNEIDER, ebenda **214**, 358 [1960]; XLV. Mittel.: M. SCHOLZ und W. TREIBS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (im Druck).

⁴⁾ W. TREIBS, Angew. Chem. **70**, 107 [1958]; Vortragsreferat (Hauptjahrestagung Leipzig 5. 11. 1957).

stimmung mit der vielfach bewiesenen Tatsache, daß elektrophile Substitutionen an Azulenen nur in 1(=3)-Stellung stattfinden, versagte die Reaktion bei 1.3-dialkylierten bzw. -diarylierten Azulenen.

Aus Azulen und *Vetivazulen* konnten trotz unbesetzter 1- und 3-Stellung nur die *Monoderivate* I und III erhalten werden, da bei letzteren die nucleophile Aktivität der 3-Stellung durch Elektronenentzug für eine weitere elektrophile Substitution zu stark herabgesetzt wird. Versuchsweise wurde, zunächst beim Pikrylguajazulen II, die Reduktion zum sehr unbeständigen, dunkelgrünen Triamin durchgeführt.

Mit dem *tricyclischen 1.2-Benzazulen* setzte sich das Pikrylchlorid nach zwei Reaktionsarten um. Neben der normalen Pikrylierung in 3-Stellung zu IV erfolgte unter Wasserstoffentzug am C-Atom 3 *Dimerisierung*. Beide Reaktionen laufen nebeneinander ab und treten in Gegenwart und in Abwesenheit von Aluminiumchlorid als Katalysator ein.

Chlorbenzol sowie 1-Nitro- und 1.3-Dinitro-4-chlor-benzol vermochten mit bicyclischen Azulen (Azulen und Guajazulen), auch bei Zugabe von Aluminiumchlorid, nicht zu reagieren. Dagegen trat mit *tricyclischen* Azulen (1.2-Benzazulen und 1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-ester) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Dimerisierung zu VI und VII ein.

Im Gegensatz zum Pikrylchlorid reagieren also das Chlorbenzol sowie sein Mono- und Dinitroderivat

a) mit bicyclischen Azulen überhaupt nicht,

b) mit tricyclischen Azulen nur in Gegenwart von AlCl_3 , und dann im Sinne einer Dimerisation und nicht einer Substitution.

Als weiteres „Dimerisierungsreagenz“ erwies sich PCl_5 . Bei Substitutionsversuchen an 1.2-Benzazulen mit *p*-Nitro-benzoylchlorid wurde bei einigen Ansätzen nicht das erwartete Substitutionsprodukt X, sondern das Dimere VI erhalten. Die Prüfung des verwendeten *p*-Nitro-benzoylchlorids bewies die Gegenwart geringer Mengen von PCl_5 , von der Herstellung stammend, nach deren sorgfältiger Entfernung die Dimerisierung unterblieb. Die genaue Untersuchung der Einwirkung von PCl_5 auf Azulene hatte folgendes Ergebnis:

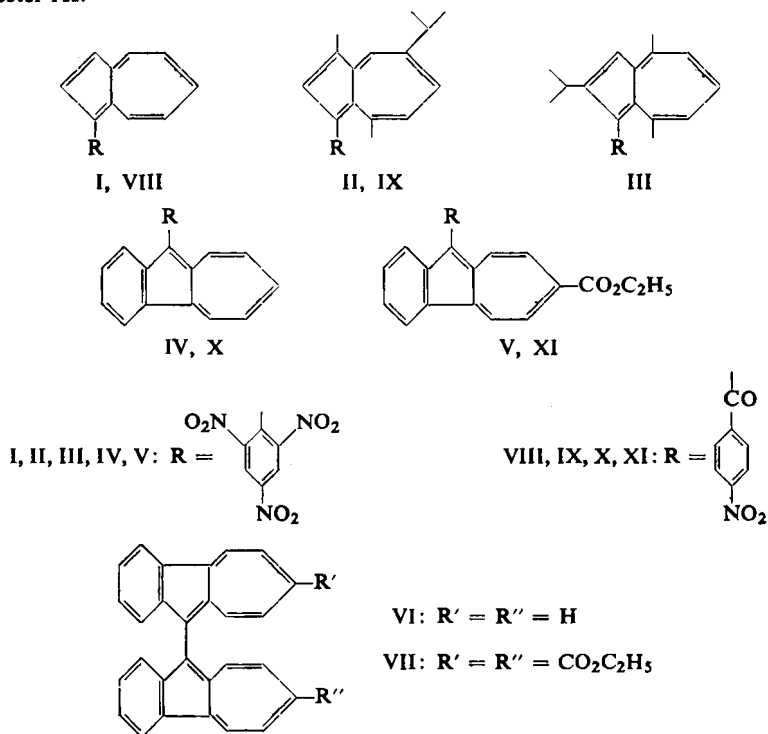
a) Mit bicyclischen Azulen (Grundazulen und Guajazulen) reagierte PCl_5 weder ohne noch mit AlCl_3 -Zugabe.

b) Bei tricyclischen Azulen (1.2-Benzazulen und 1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-ester) trat Dimerisierung ein (zu VI und VII), und zwar sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von AlCl_3 .

Substitution findet also am Azulensystem in 1(=3)-Stellung nur mit Pikrylhalogeniden statt, deren C—Hal-Bindung genügend stark polarisiert ist, nicht aber mit Mono- und Dinitrohalogenbenzolen. Die Dimerisation der tricyclischen Azulene ist wohl dadurch zu erklären, daß bei diesen mehrkernigen, vollaromatischen Azulen die C—H-Bindung an C-3 bereits stärker geschwächt ist als bei den bicyclischen, so daß sich über ein instabiles Halogenazulen ein Azuleniumkation bilden dürfte, das in normaler elektrophiler Reaktion ein zweites Azulenmolekül zum Dimeren substituiert.

p-Nitro-benzoylchlorid setzte sich ohne Katalysator nicht mit den genannten Azulenen um, auch nicht mit 1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-ester, der nach W. TREIBS, wohl infolge stärkerer Positivierung des Siebenringes durch die Estergruppe, besonders leicht elektrophilen Substitutionen zugänglich ist.

Mono- und Diacetylazulen wurden erstmalig von A. G. ANDERSON⁵⁾, einige weitere Acetylazulene durch K. ZIMMERMANN⁶⁾ in Acetanhydrid mittels SnCl₄ erhalten. W. TREIBS⁷⁾ führte Guajazulen in sein Benzoylderivat über, wobei sich AlCl₃ als Katalysator bewährte. Unter den gleichen Bedingungen wurden aus *p*-Nitro-benzoylchlorid und Azulenen die 1(≡3)-Nitrobenzoyl-Derivate in guten Ausbeuten erhalten, aus Azulen VIII, aus Guajazulen IX, aus 1.2-Benzazulen X und aus dessen 6-Carbonsäureester XI.



Versuche, VI und VII noch weiter intramolekular zu Hepta- oder Octacyclen zu dehydrieren, führten bisher zu keinem Erfolg.

SPEKTREN

In den Tabellen 1 und 2 sind die Hauptmaxima im Sichtbaren für die Ausgangsazulene, die Phenyl- bzw. Benzoylazulene und die Pikryl- bzw. *p*-Nitrobenzoylazulene angegeben.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 3824 [1950]; **73**, 232 [1951].

⁶⁾ Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1954.

⁷⁾ Angew. Chem. **67**, 76 [1955].

Die Zahlen in Tab. 1 beweisen für die 1(≡3)-Pikryl-azulene, daß die drei Nitrogruppen der Pikrylsubstituenten über den Phenylrest, der für sich allein eine bathochrome Verschiebung (b—a) bewirkt, auf das betreffende Azulen einen sehr stark hypsochromen Einfluß ausüben, dessen Größe durch die Alkylgruppen am Azulenrest

Tab. 1. Absorptionsdaten von Azulen in $m\mu$ (gemessen in Cyclohexan)

	a Azulen	b Phenyl-azulen	c Pikryl-azulen	c—b	c—a
Azulen	581	663	I 487	—176	—94
Guajazulen	605	—	II 498	—	—107
Vetivazulen	544	—	III 502	—	—42
1.2-Benzazulen	613	641	IV 524	—117	—89

Tab. 2. Absorptionsdaten von Azulen in $m\mu$ (gemessen in Cyclohexan)

	a Azulen	b Benzoyl-azulen	c Nitrobenzoylazulen	c—b	c—a
Azulen	581	555	VIII 537	—18	—44
Guajazulen	605	580	IX 552	—28	—53
1.2-Benzazulen	613	600	X 547	—53	—66
1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-ester	662	647	XI 635	—12	—27

stark modifiziert wird. Er (c—b) beträgt für I —176 $m\mu$ und für IV —117 $m\mu$, ist also mit der Verschiebung der Hauptbande des Azulenspektrums (581 $m\mu$) durch die Nitrogruppe von —179 $m\mu$. (Nitroazulen 402 $m\mu$) durchaus vergleichbar. Da 3-Phenyl-guajazulen und 1-Phenyl-vetivazulen noch nicht hergestellt sind, können hier nur die Differenzen der Hauptbande von Azulen und Pikrylazulen (c—a) verglichen werden. Sie bewegen sich im Falle von I (—94 $m\mu$), II (—107 $m\mu$) und IV (—89 $m\mu$) fast in gleicher Höhe. Sie sind aber für III (—42 $m\mu$) viel geringer, da das der Pikrylgruppe benachbarte Isopropyl in 2-Stellung sterisch die planare Einstellung stören und damit die Mesomeriemöglichkeiten des Systems verringern dürfte.

Bei den 1(≡3)-[*p*-Nitro-benzoyl]-azulen (Tab. 2) ist der hypsochrome Einfluß der einen Nitrogruppe über den Benzoylrest hinweg auf das Azulen ebenfalls noch recht erheblich. Die hypsochrome Verschiebung (c—b) beträgt für VIII —18, für IX —28, für X —53, dagegen für XI nur —12 $m\mu$. In letzterem Falle ist die Estergruppe in 6-Stellung als Gegenspieler für den verminderten Einfluß der Nitrobenzoylgruppe verantwortlich zu machen.

Bis-[1.2-benzazulenyl-(3)] (VI) (2 fast gleichgroße Maxima bei 642 und 590 $m\mu$) zeigt im sichtbaren Spektrum gegenüber 1.2-Benzazulen (λ_{\max} 613 $m\mu$) eine bathochrome Verschiebung von +29 $m\mu$, sein Dicarbonsäureester VII (λ_{\max} 693 $m\mu$) gegenüber dem 1.2-Benzazulenester (λ_{\max} 662 $m\mu$) eine solche von +31 $m\mu$.

Für Hilfe bei der Durchführung der Arbeit sind wir dem Leuna-Werk zu großem Dank verpflichtet. Die Spektren wurden von Dipl.-Chem. R. BORSDORF und Dipl.-Chem. M. SCHOLZ angefertigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Pikryl-azulen (I), 3-Pikryl-guajazulen (II) und 3-Pikryl-vetivazulen (III): Aus dem jeweiligen Ausgangsazulen und Pikrylchlorid durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung. Die Abtrennung der Substitutionsprodukte (I, II und III) aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch Chromatographie an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN. Ausb. 70 bis 80% d. Th.

I: Schmp. 196—198° (dunkelviolette Kristalle).

$C_{16}H_9N_3O_6$ (339.1) Ber. C 56.64 H 2.67 N 12.39 Gef. C 56.97 H 3.02 N 12.06

II: Schmp. 235—237° (dunkelviolette Nadeln).

$C_{21}H_{19}N_3O_6$ (409.2) Ber. C 61.61 H 4.68 N 10.27 Gef. C 62.07 H 5.17 N 10.18

III: Schmp. 234° (dunkelviolette Kristalle).

$C_{21}H_{19}N_3O_6$ (409.2) Ber. C 61.61 H 4.68 N 10.27 Gef. C 61.98 H 5.23 N 9.98

3-Pikryl-1.2-benzazulen (IV): Eine Lösung von *1.2-Benzazulen* in Schwefelkohlenstoff wird mit *Pikrylchlorid* versetzt (2:3) und die Reaktionslösung 3 Tage lang unter Feuchtigkeitsabschluß bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs wird der braune Rückstand in hochsiedendem Petroläther aufgenommen und an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN chromatographiert. *IV* bildet an der Säule einen violetten Ring, der mit Benzol eluiert wird. Ausb. 35% d. Th.

Bei Zugabe von wasserfreiem Aluminiumchlorid (1:4) beträgt die Reaktionsdauer nur 5 Stdn. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 226°.

$C_{20}H_{11}N_3O_6$ (389.1) Ber. N 10.79 Gef. N 11.18

Zur Dimerisierungsreaktion: Das Eintreten einer Dimerisation konnte bei der Durchführung von Friedel-Crafts-Reaktionen mit folgenden Reagenzien festgestellt werden:

- a) Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid (1:2)
- b) Chlorbenzol und Aluminiumchlorid (1:2)
- c) 4-Chlor-1-nitro-benzol und Aluminiumchlorid (1:2)
- d) 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Aluminiumchlorid (1:2)
- e) 2-Chlor-1.3.5-trinitro-benzol und Aluminiumchlorid (1:2)

Die Umsetzungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt und zeigten einen völlig analogen Verlauf. Es kann daher für alle Dimerisierungen eine allgemein gültige Vorschrift angegeben werden, wobei die Reagenzien a—e als Reagenz X bezeichnet werden.

Bis-[1.2-benzazulenyl-(3)] (VI): Aus *1.2-Benzazulen* und Reagenz X (1:3) in Schwefelkohlenstoff durch 15stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis zersetzt und durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN zerlegt. *VI* bildet an der Säule einen grünen Ring, der mit hochsiedendem Petroläther eluiert wird. Schmp. 299—300°, schwarze Balken mit grünem Oberflächenglanz. Ausb. 22% d. Th.

$C_{28}H_{18}$ (354.1) Ber. C 94.38 H 5.62 Gef. C 94.97 H 5.25

Bis-[6-carbäthoxy-1.2-benzazulenyl-(3)] (VII): Aus *1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-äthylester* und Reagenz X (1:3) in Schwefelkohlenstoff durch 5stdg. Stehenlassen im langsam sich erwärmenden Eisbad. Das Reaktionsgemisch wird durch Aufgießen auf Eis zersetzt und durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN aufgearbeitet. *VII* bildet an der Säule einen grüngelben Ring, der mit Benzol eluiert wird. Schmp. 229—230°, braune Kristalle. Ausb. 32% d. Th.

$C_{34}H_{26}O_4$ (498.2) Ber. C 81.60 H 5.60 O 12.80 Gef. C 81.97 H 5.63 O 12.48

1-[p-Nitro-benzoyl]-azulen (VIII): Azulen und *p-Nitro-benzoylchlorid* (1:1) werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und portionsweise mit der doppelten Menge Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt, durch Aufgießen auf Eis zersetzt und durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN zerlegt. VIII bildet an der Säule einen braunroten Ring, der mit Petroläther/Benzol (10:1) eluiert wird. Schmp. 173—174°, dunkelrote Spieße.

$C_{17}H_{11}NO_3$ (277.1) Ber. C 73.65 H 3.97 N 5.05 Gef. C 72.94 H 4.08 N 5.22

3-[p-Nitro-benzoyl]-guajazulen (IX): Guajazulen und *p-Nitro-benzoylchlorid* (1:2) werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und portionsweise mit der 3fachen Menge Aluminiumchlorid versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd nach BROCKMANN zerlegt. IX bildet an der Säule einen rotbraunen Ring, der mit Petroläther/Benzol (10:1) eluiert wird. Schmp. 124—125°, rote Kristalle.

$C_{22}H_{21}NO_3$ (347.2) Ber. C 76.10 H 6.05 N 4.03 Gef. C 75.78 H 6.24 N 3.71

3-[p-Nitro-benzoyl]-1.2-benzazulen (X): 1.2-Benzazulen und *p-Nitro-benzoylchlorid* (1:2) werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und portionsweise mit der dreifachen Menge $AlCl_3$ versetzt. Nach 12stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch durch Aufgießen auf Eis und Chromatographieren an Al_2O_3 nach BROCKMANN aufgearbeitet. X bildet an der Säule einen gelbbraunen Ring, der mit hochsiedendem Petroläther eluiert wird. Schmp. 188—189°, schwarze Balken mit gelbbraunem Oberflächenglanz.

$C_{21}H_{13}NO_3$ (327.1) Ber. C 77.06 H 3.98 N 4.28 Gef. C 77.39 H 4.56 N 4.60

3-[p-Nitro-benzoyl]-1.2-benzazulen-carbonsäure-(6)-äthylester (XI): 1.2-Benzazulen-carbonsäure-(6)-äthylester und *p-Nitro-benzoylchlorid* (1:2) werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit der vierfachen Menge $AlCl_3$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Stdn. lang im sich langsam erwärmenden Eisbad stengelassen, mit Eis zersetzt und an Al_2O_3 nach BROCKMANN chromatographiert. XI bildet an der Säule einen braunen Ring, der mit Petroläther/Benzol/Äther (4:2:1) eluiert wird. Schmp. 192°, braune Stäbe.

$C_{24}H_{17}NO_5$ (399.1) Ber. C 72.18 H 4.26 N 3.51 Gef. C 71.62 H 5.01 N 3.63