

## Synthese eines Dibenz[*e,h*]azulens<sup>1)</sup>

Walter Ried\* und Hans Joachim Herrmann

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.,  
D-6000 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

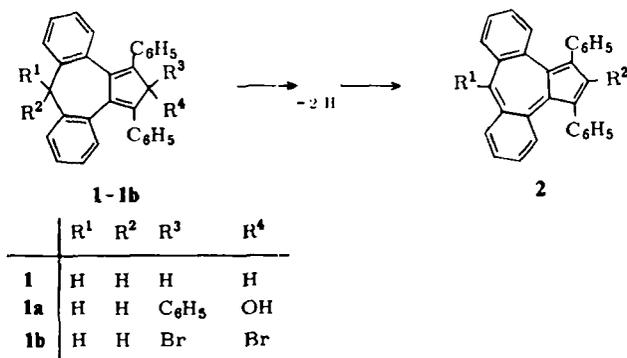
Eingegangen am 23. August 1973

1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[*e,h*]azulen (**1**)<sup>2)</sup> wird durch Bromierung und nachfolgende Bromabspaltung mit elementarem Silber in 1,3-Diphenyldibenz[*e,h*]azulen (**2**), ein neuartiges Ringsystem mit 18  $\pi$ -Elektronen, umgewandelt.

### Synthesis of a Dibenz[*e,h*]azulene<sup>1)</sup>

Bromination of 1,3-diphenyl-2,8-dihydrodibenz[*e,h*]azulene (**1**)<sup>2)</sup> followed by elimination of bromine with metallic silver leads to the formation of 1,3-diphenyldibenz[*e,h*]azulene (**2**) — a new system of 18  $\pi$ -electrons.

Um das interessante 18  $\pi$ -Elektronen enthaltende und daher möglicherweise nach *Hückel* aromatische Dibenzazulene **2** darzustellen, versuchten wir, das zur Verfügung stehende, entsprechende Dihydro-dibenzazulene **1**<sup>2)</sup> nach verschiedenen Methoden zu dehydrieren.



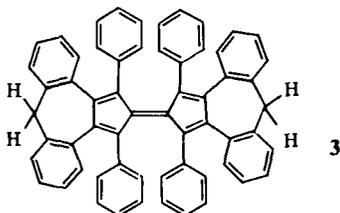
Die beiden zuerst eingeschlagenen Wege, einmal die Dehydrierung von **1** mit Triphenylmethyl-perchlorat und Behandlung des entstehenden Salzes mit Basen, zum anderen die Dehydratisierung des Alkohols **1a**<sup>3)</sup>, führten jedoch nicht zum gewünschten Dibenzazulen. Dagegen isolierten wir nach der Umsetzung des zweifach bromierten Dihydroazulens **1b** mit metallischem Silber in absol. Benzol unter Luftausschluß

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation H. J. Herrmann, Univ. Frankfurt 1973.

<sup>2)</sup> W. Ried, W. Merkel und H. J. Herrmann, Liebigs Ann. Chem. **750**, 91 (1971).

<sup>3)</sup> W. Ried und H. J. Herrmann, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

und unter schonenden Bedingungen ein in Lösung intensiv blaues, als Feststoff fast schwarzes, bronzefarben glänzendes Produkt, das infolge seiner extremen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und den meisten organischen Lösungsmitteln nicht ganz rein erhalten werden konnte. Es stellt nach Aussage des Elektronenspektrums ( $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ ) und des Protonenkernresonanzspektrums (diamagnetischer Ringstrom) das gesuchte Dibenzazulen **2** dar. Trotz seiner zweifellos vorhandenen enormen Reaktivität gelang an Folgereaktionen bisher nur die Reduktion mit wasserfreiem Hydrazin zum Dihydroderivat **1**, da **2** thermisch nicht sehr beständig ist und darüber hinaus bevorzugt zu nicht isolierbaren Produkten reagiert. Seine Bildungsreaktion ist zumindest in der ersten Stufe als radikalisch (Abspaltung von Brom) anzunehmen, wie aus einem Elektronenresonanzspektrum, das während der Reaktion aufgenommen wurde, ersichtlich ist. Die Behandlung einer **1b** ähnlichen Verbindung mit elementarem Silber lieferte ebenfalls Radikale<sup>4)</sup>. Weitere Einwirkung des Silbers auf die Folgeprodukte von **1b** bewirkt offensichtlich die Abspaltung auch des zweiten Broms unter Bildung des Singulett- oder Triplett-Carbens, da die Reaktion geringe Mengen des Fulvalenderivates **3**, das durch Dimerisierung des Carbens entstanden sein dürfte, liefert.



Die folgende intermolekulare Wasserstoffverschiebung führt zum Dibenzazulenkörper **2** ( $R^1 = R^2 = H$ ); sie ist gegenüber der Dimerisierung stark bevorzugt, da **2** als Hauptprodukt entsteht.

Die Frage, ob **2** als „aromatisch“ oder „nicht-aromatisch“ anzusehen ist, läßt sich infolge seines unerwartet schwierigen Verhaltens nur unbefriedigend beantworten. So liefert es zwar den für  $(4n+2)$ - $\pi$ -Systeme von der Theorie vorhergesagten diamagnetischen Ringstrom im Kernresonanzspektrum — hier tauchen nur zwei sich überlagernde Signale, ein breites, flaches und ein scharfes, bei  $\delta = 6.2\text{--}8.0 \text{ ppm}$  (bezüglich HMDSO) auf —, läßt aber andererseits durch das Scheitern von Reaktionen, die einen möglichen aromatischen Charakter sichern könnten, keine endgültigen Aussagen über seine Elektronenstruktur zu. Eine positive Ausnahme stellt die Reaktion mit Hydrazin zu **1** dar, wobei durch die Verwendung chromatographisch reinen Ausgangsproduktes **1b** zur Darstellung von **2** die Entstehung aus **2** sichergestellt wurde. Auch ergaben sich nach chromatographischer Prüfung der Bildungsreaktion von **2** keine Hinweise auf weitere Nebenprodukte außer **3**, das sich nicht zu **1** hydrieren läßt. Ein brauchbares Massenspektrum von **2** konnte wegen seiner thermischen Instabilität und der Anwesenheit von **3**, eine gute Analyse wegen nicht ganz aus der Analysensubstanz abtrennbarer geringer Mengen kolloidalen Silberbromids nicht

<sup>4)</sup> M. M. Kreevoy, Tetrahedron Lett. 1958, 354.

erhalten werden. Wie diese Ergebnisse zeigen, bleibt nur die Möglichkeit, durch Synthese geeignet substituierter stabilerer Derivate des offenbar sehr instabilen Grundkörpers weitere Einblicke in die Chemie des 18  $\pi$ -Systems zu erlangen.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit, den *Farbwerken Hoechst AG* für Chemikalienspenden und die Durchführung von Analysen. H. J. Herrmann dankt für ein Graduierten-Stipendium.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: Massenspektrometer SM 1 B der Firma Varian Associates. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph, Modell 337. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100, interner Standard HMDSO (Hexamethyldisiloxan). — UV-Spektren: Perkin-Elmer 124 und Beckman DB:

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

*1,2,3-Triphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen-2-ol (1a)*: Zu einer aus 1.6 g Brombenzol und 0.17 g Lithium in 30 ml Äther hergestellten Lösung von Phenyllithium tropft man bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren eine Lösung von 198 mg (0.5 mmol) 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen-2-on<sup>3)</sup> in 40 ml absol. Benzol. Die violette Farbe verschwindet sofort und geht in hellgrün über. Man rührt noch 2 h und läßt darauf über Nacht stehen. Danach hydrolysiert man mit Eiswasser unterhalb 10°C und neutralisiert mit 2 N Essigsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 1 ml Chloroform gelöst und dann 20 ml heißer Petroläther (40–80°C) zugegeben. Das Reaktionsprodukt kristallisiert bei –18°C aus. Die Reinigung wird durch nochmaliges Umfällen in gleicher Weise fortgesetzt, bis man 74 mg (31 %) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 212–214°C erhält.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.0$  ppm (s; OH), 3.0 (q; 2H), 6.6–7.8 (m; 23H). — IR (KBr): 3560  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}$  (474.6) Ber. C 91.11 H 5.52

Gef. C 90.90 H 5.82 Mol.-Masse 474.1990 (massenspektrometr.)

*2,2-Dibrom-1,3-diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen (1b)*: 2.0 g (5.2 mmol) 1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen (1)<sup>2)</sup> werden in 100 ml absol. 1,2-Dimethoxyäthan annähernd gelöst und mit 6.25 g (78 mmol) Brom in 20 ml des gleichen Lösungsmittels tropfenweise bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren innerhalb  $\frac{1}{2}$  h versetzt. Man läßt noch 1 h unter Rühren nachreagieren, zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, entfernt das überschüss. Brom, indem man zweimal 50 ml Chloroform zugibt und ebenfalls i. Vak. abzieht, löst den Rückstand in der gerade ausreichenden Menge kaltem Chloroform und versetzt mit dem doppelten Volumen Äthanol. Die bald eintretende Fällung von 2.04 g (73 %) gelber Kristalle vom Schmp. 221°C wird über Nacht bei –18°C vervollständigt. Das abgesaugte Produkt wird mit kaltem Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.7$  ppm (s; 2H), 6.4–8.4 (m; 18H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Br}_2$  (540.3) Ber. C 66.4 H 4.06 Br 29.54

Gef. C 66.14 H 4.20 Br 30.44

Mol.-Masse 538; 539.9868; 542 (massenspektrometr.)

*1,3-Diphenyldibenz[e,h]azulen (2, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H)*: 200 mg (0.56 mmol) 1b und 4 g Silberpulver (aus Silbernitrat durch Reduktion mit Glucose und Alkali hergestellt) werden unter Stickstoff in 20 ml absol., entgastem Benzol bei Raumtemp. im geschlossenen Kolben 3 d

geschüttelt. Die Farbe geht dabei allmählich von gelb nach intensiv blau über. Das Silber/Silberbromid-Gemisch wird unter Stickstoff abfiltriert und das Benzol i. Vak. langsam abgezogen. Der verbleibende dunkelblaue, fast schwarze Festkörper wird bei  $-18^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff aufbewahrt.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.2-8.0$  ppm (m). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 605$  nm.

*1,3-Diphenyl-2,8-dihydrodibenz[e,h]azulen (1) aus 2*: Das aus 500 mg der Dibromverbindung **1b** hergestellte Dibenzazulen **2** wird in 20 ml absol. Benzol unter Außenkühlung mit Eis mit 2 ml wasserfreiem Hydrazin reduziert. Die Farbe schlägt sofort von blau nach gelb um. Nach 1 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säule  $3 \times 40$  cm, Chloroform/Petroläther  $40-80^{\circ}\text{C}$  (1:1) als Laufmittel). Die zuerst ablaufende Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 43 mg (9%) **1**.

*1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-bi{2,8-dihydrodibenz[e,h]azulenyliden} (3)*: Das bei der Darstellung des Dibenzazulens **2** in geringer Menge im Reaktionsgemisch vorhandene Fulvalen **3** wird an Kieselgel mit Chloroform/Petroläther  $40-80^{\circ}\text{C}$  (1:1) chromatographisch abgetrennt. **3** wandert als orangerote Zone mit  $R_F$  0.28 und wird aus dem Eluat durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol (1:1) in Form roter Kristalle vom Schmp.  $263^{\circ}\text{C}$  gewonnen, Ausb. 18 mg (7%).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.3$  ppm (q; 4H), 6.1–8.0 (m; 36H). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 520, 475$  und  $450$  nm.

$\text{C}_{60}\text{H}_{40}$  (760.9) Ber. C 94.70 H 5.30

Gef. C 94.82 H 5.56 Mol.-Masse 760.3176 (massenspektrometr.)

[320/73]