

104. Deuterierte Azulene.

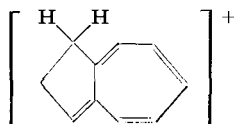
I. Herstellung und spektroskopische Eigenschaften von Azulen-d₂-(1,3)¹⁾

von A. Bauder und Hs. H. Günthard.

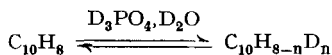
(1. III. 58.)

1. Einleitung.

Es ist seit langem bekannt, dass aromatische Verbindungen in saurem Milieu im Kern durch Austausch deuteriert werden können²⁾. Die Austauschreaktion kann dabei als elektrophile Substitution betrachtet werden. Beim Azulen wird die Austauschreaktion durch die Tatsache begünstigt, dass sich dieser Kohlenwasserstoff in starken Säuren unter Bildung eines relativ stabilen Ions auflöst, für welches *Heilbronner & Simonetta*³⁾ die Struktur vorschlagen:



Als Säure eignet sich besonders konz. Phosphorsäure, die weder oxydierend noch substituierend auf Azulen wirkt⁴⁾. Aus Kernresonanzmessungen⁵⁾ folgt, dass sich das Gleichgewicht



sehr rasch einstellt. Bei nicht über Zimmertemperatur liegenden Temperaturen und dem mit dem System D₃PO₄-D₂O erzielbaren Milieu bleibt der Austausch jedoch auf zwei Wasserstoffatome beschränkt, jedenfalls bei Reaktionsdauern von nicht mehr als einigen Tagen.

In dieser Mitteilung möchten wir über diese Austauschreaktion und über die spektroskopischen Eigenschaften des dabei erhaltenen Azulen-d₂ berichten. Versuche, unter energiereicheren Bedingungen in saurem Milieu zu höher deuterierten Azulen zu gelangen, führten wegen gleichzeitig verlaufender anderer Reaktionen des Azulens nicht zu brauchbaren Ausbeuten. Dagegen waren Deuterierungsversuche in alkalischem Medium bei Temperaturen um 200° C erfolgreich, worüber wir später berichten werden.

¹⁾ Teile der Diplomarbeit von A. Bauder, Sommersemester 1957, ETH.

²⁾ S. L. Thomas & H. S. Turner, *Quart. Rev.* **7**, 407 (1953).

³⁾ E. Heilbronner & M. Simonetta, *Helv.* **35**, 1049 (1952).

⁴⁾ Pl. A. Plattner, *Helv.* **32**, 574 (1949).

⁵⁾ H. M. Frei, *J. chem. Phys.* **25**, 600 (1956).

2. Experimentelles.

2.1. *Substanzen.* Das Azulen wurde vor der Deuterierung über das Trinitrobenzolat⁴⁾ gereinigt und danach dreimal im Vakuum (0,01 Torr) sublimiert. Das so erhaltene Präparat zeigte in Stichproben richtige C-H-Analysen.

Die schwere Phosphorsäure (80-proz.) wurde durch Auffangen von D₂O (99,5-proz.) in P₂O₅ im Hochvakuum und zweistündiges Erhitzen auf 80° C unter Stickstoffatmosphäre hergestellt.

2.2. *Herstellung von Azulen-d₂.* 220 mg Azulen wurden in 20 ml absolutem, unter Stickstoff destilliertem Pentan gelöst und mit 4 ml D₃PO₄ (80-proz.) im Scheidetrichter etwa 20 Min. bis zur völligen Auflösung des Azulens in der schweren Phosphorsäure geschüttelt. Danach wurde diese unter Rühren in 19 ml D₂O (99,5-proz.) eingetropfelt und das ausgefallene Azulen wieder mit Pentan extrahiert. Im allgemeinen waren zwei solche Austauschoperationen bis zur Erreichung eines definierten Deuterierungsproduktes nötig. Das deuterierte Azulen wurde im Vakuum (0,01 Torr) durch Sublimation gereinigt.

2.3. *Messung des Fortschrittes der Deuterierung.* Zur Verfolgung des Ablaufs der Deuterierung wurde nach jedem Austausch das Infrarotspektrum des Produktes im Fingerprintgebiet mit dem der vorhergehenden Stufe verglichen. Da das Fingerprintgebiet bei der Deuterierung sehr stark beeinflusst wird, ergab sich auf diese Weise ein empfindlicher Test für das Auftreten eines definierten Deuterierungsproduktes⁶⁾.

2.4. *Spektrographen.* Die Infrarotspektren im Gebiet 4000–650cm⁻¹ wurden mit einem *Perkin-Elmer* Infrarot-Spektrophotometer, Mod. 21 (Kochsalzoptik), die ν(CH)-Banden mit einem *Perkin-Elmer* Mod. 12 C (Kochsalz- bzw. Lithiumfluoridprisma) an Lösungen in CS₂ bestimmt; die UV.-Spektren wurden mit einem *Beckman*-Spektrograph Mod. DK1 an Lösungen in Äthanol aufgenommen⁷⁾.

3. Resultate.

3.1. Die massenspektroskopische Deuteriumbestimmung⁸⁾ ergab nach mindestens zweimaligem Austausch einen Gehalt von 24,9 ± 0,2 Atom-% D entsprechend einem Gehalt von 99,5 ± 1 Mol-% Azulen-d₂.

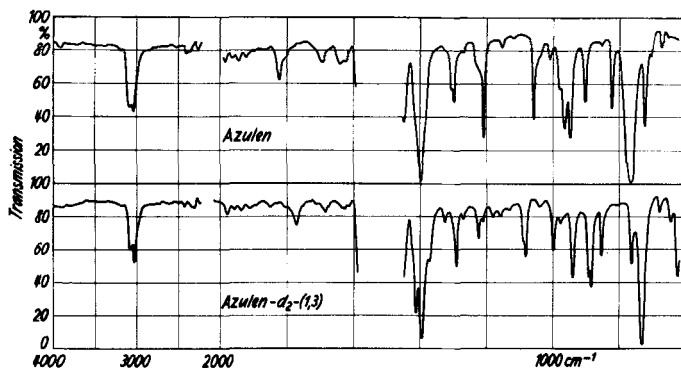


Fig. 1.

Infrarotspektren von Azulen und Azulen-d₂-(1,3).

Perkin-Elmer Mod. 21, NaCl-Prisma, 10% in CS₂, 0,1 mm Schichtdicke.

⁶⁾ Durch Messung des Differenzspektrums aufeinanderfolgender Stufen lässt sich dieses Kriterium ausserordentlich verschärfen.

⁷⁾ Wir danken Dr. E. Heilbronner für die Erlaubnis zur Benützung der UV.-Spektrographen.

⁸⁾ Wir danken Prof. V. Prelog und Dr. E. Wunderlich für die Ausführung der Deuteriumanalyse.

3.2. Der Smp. von Azulen- d_2 stimmt innerhalb unserer Fehlergrenzen mit jenem von Azulen überein.

3.3. Das Infrarotspektrum des erhaltenen Azulen- d_2 ist zusammen mit demjenigen von Azulen in Fig. 1 dargestellt. Die $\nu(\text{CH})$ -Banden von Azulen- d_2 und Azulen sind (LiF-Prisma) mit höherer Auflösung in Fig. 2 gezeigt. Zu Vergleichszwecken sind auch noch die $\nu(\text{CH})$ -Banden verschiedener substituierter Azulene in normaler Auflösung (Kochsalzoptik) in Fig. 3 gegeben. Das Ultraviolettpektrum von Azulen- d_2 , das praktisch identisch ist mit jenem von Azulen, wird neben dem Differenzspektrum der beiden isotopen Molekelsorten in Fig. 4 dargestellt.

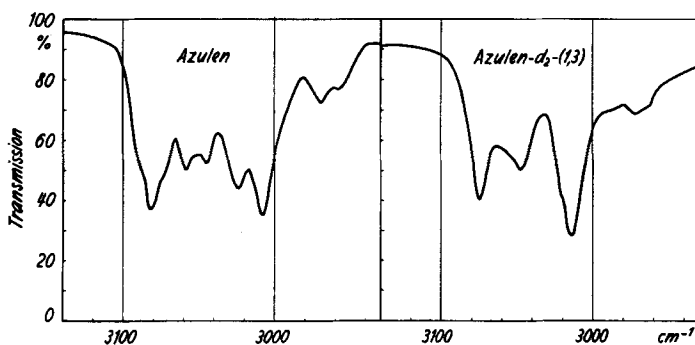


Fig. 2.

$\nu(\text{CH})$ -Banden von Azulen und Azulen- d_2 (1,3).

Perkin-Elmer Mod. 12C, LiF-Prisma, Spalt 40 μ , 15% in CS_2 , 0,1 mm Schichtdicke.

4. Diskussion.

4.1. Nach Untersuchungen von *Plattner et al.*⁹⁾ ist das in saurem Medium gebildete Azulenium-Ion einwertig. Da zwei Protonen unter diesen Bedingungen mit Deuteronen austauschbar sind, müssen die Teilchen äquivalente Plätze in der Azulenmolekel belegen, so dass es sich nur um die Stellungen (1,3), (4,8) oder (5,7) handeln kann.

4.2.1. Die Intensität der $\nu(\text{CD})$ -Bande bei 2320 cm^{-1} ist sehr gering in Analogie zur Tatsache, dass aromatische Kohlenwasserstoffe relativ schwache $\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{CD})$ -Banden aufweisen. Die Kontur der $\nu(\text{CH})$ -Bande (Fig. 1) wird durch die Deuterierung merklich geändert, dabei fällt die Intensität des bei 3085 cm^{-1} liegenden Zweiges beträchtlich, während das Absorptionsmaximum bei 3030 cm^{-1} kaum geschwächt scheint. Durch Vergleich mit den Infrarotspektren substituierter Azulene¹⁰⁾ (Fig. 3) sieht man, dass bei allen 1-substituierten Azulenen der Zweig bei 3085 cm^{-1} fehlt oder doch zumindest stark geschwächt wird. Daraus wurde gefolgert, dass dieser Bandenzweig mit den C-H-Bindungen in 1-Stellung zusammenhängt. Die Anwendung dieser empirischen Regel auf das vorliegende Dideuteroazulen führt zur Formel Azulen- d_2 (1,3) in Übereinstimmung mit den Resultaten theoretischer Überlegungen³⁾.

⁹⁾ *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner & S. Weber, Helv. 35, 1036 (1952).*

¹⁰⁾ *Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner, Helv. 32, 284 (1949); Hs. H. Günthard, Dissertation ETH, Zürich 1949, S. 69.*

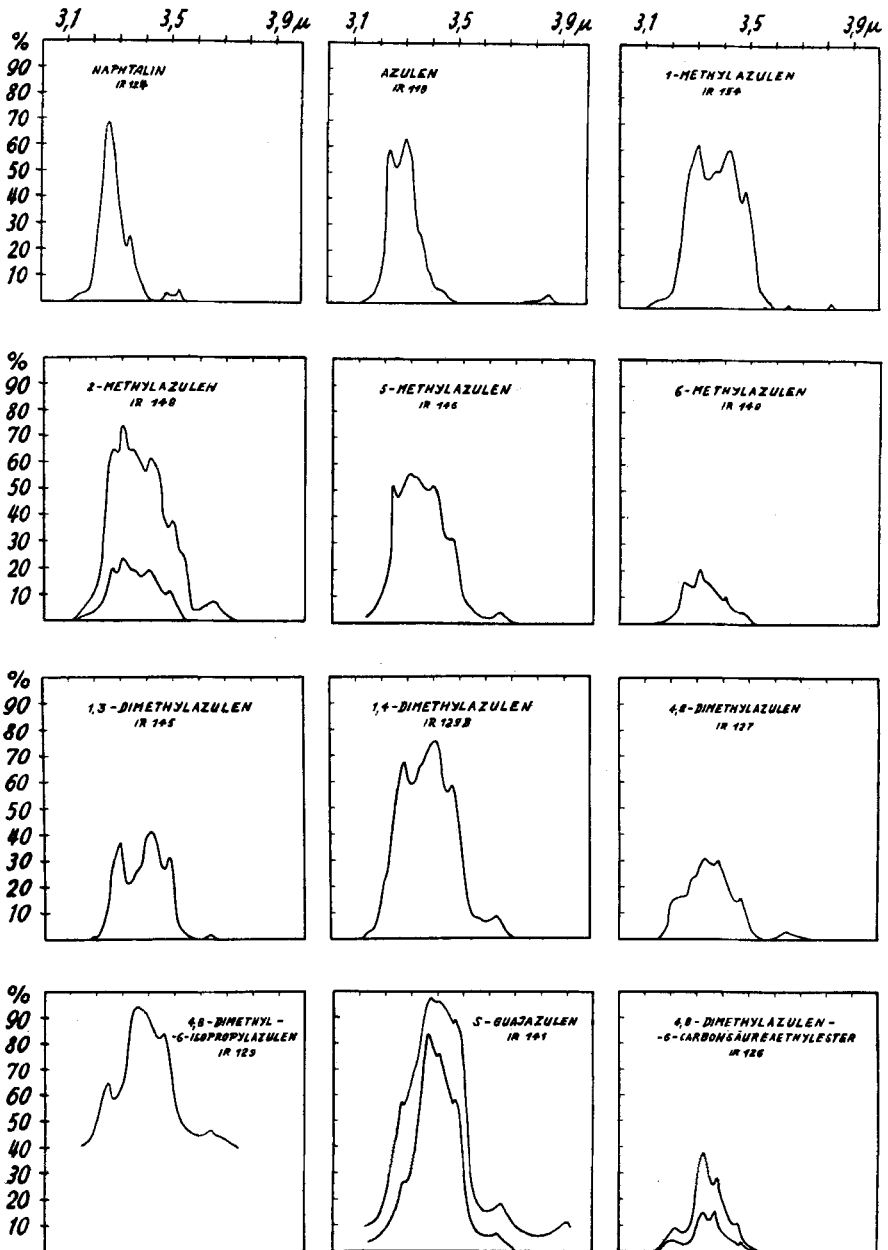


Fig. 3.

$\nu(\text{CH})$ -Banden substituierter Azulene.

Perkin-Elmer Mod. 12C, NaCl-Prisma, CS_2 -Lösungen.

(% Absorption gegen Wellenlänge).

4.2.2. Bei Beobachtung mit höherer Auflösung zeigen die (CH)-Banden von Azulen und Azulen-d₂ recht komplizierte Konturen (Fig. 2). Unter Voraussetzung der Symmetrie C_{2v} für beide Molekeln gibt es 5A₁ + 3 B₁ ν(CH)-Schwingungen für Azulen und 4A₁ + 2 B₁ für Azulen-d₂. In der Tab. 1 geben wir eine vorläufige Zuordnung der beobachteten ν(CH)-Banden¹¹⁾.

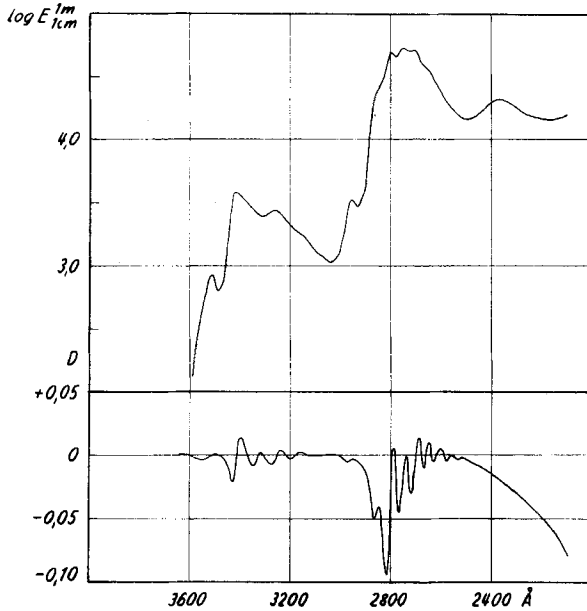


Fig. 4.

Ultravioletspektrum von Azulen-d₂-(1,3) und Differenzspektrum gegen Azulen 3,5 · 10⁻⁵ und 7,0 · 10⁻⁶ Mol/l in Äthanol, Schichtdicke 1 cm.

Tabelle 1.

Schwingungs- typus	B ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	B ₁	A ₁	B ₁ ?	Komb.-Frequenz 1577 + 1389 = 2966	
Azulen	3082	3075	3059	3045	3024	3008	2970	2958
Azulen-d ₂ . . .	---	3075	3048	---	3022	3014	2990	2972	2962

Fig. 2 zeigt eindeutig das Verschwinden des Zweiges bei 3082 cm⁻¹.

4.2.3. Das Fingerprintgebiet der Infrarotspektren der beiden isotopen Azulene, ist wie bereits erwähnt, stark verschieden. Einige der Absorptionsbanden im Spektrum des Azulens lassen sich durch Vergleich als light-atom-Schwingungen erkennen, so z. B. die Banden bei 1305 cm⁻¹, 1208 cm⁻¹, 1057 cm⁻¹, 965 cm⁻¹, 823 cm⁻¹, 765 cm⁻¹. Von diesen ist besonders die letztere sehr starke Bande des Azulens bemerkenswert, da man sie in Analogie zu den

¹¹⁾ Wir hoffen, durch Vergleich mit den höher deuterierten Azulenen und aus dem Mikrowellenspektrum diese Identifizierung besser begründen zu können.

bekanntenen Merkmalen der Spektren aromatischer Kohlenwasserstoffe einer nichtebenen CH-Schwingung zuordnen darf, für die je nach der Anzahl benachbarter Wasserstoffatome gewisse Banden auftreten. So z. B. für fünf freie Wasserstoffatome bei 770–730 cm^{-1} , was auch beim Azulen zutrifft.

4.2.4. Die UV.-Spektren der beiden isotopen Azulene unterscheiden sich unter unseren Beobachtungsbedingungen bei Direktmessung nur sehr wenig. Untersucht man jedoch das Differenzspektrum der beiden, so enthüllen die Bandengruppen bei 3400 Å und 2750 Å merkliche Unterschiede in der feineren Struktur der Elektronenbanden (Fig. 4). Man darf diese Unterschiede wohl vornehmlich auf die Verschiedenheit der Schwingungsübergänge zurückführen.

SUMMARY.

Azulene was deuterated by treatment in concentrated heavy phosphoric acid. The exchange reaction is shown to produce an azulene- d_2 of definite structure. From the spectra of this isotope it is concluded that its structure is very probably azulene- d_2 -(1,3).

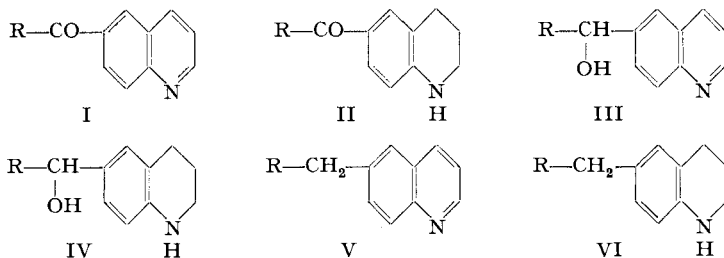
Organ.-chemisches Laboratorium der
Eidgen. Technischen Hochschule, Zürich.

105. Zur Kenntnis der Chinolylketone und ihrer Reduktionsprodukte

von H. Kühnis und H. de Diesbach.

(17. III. 58.)

In einer ersten Mitteilung¹⁾ wurden die Synthesen und das Verhalten einiger Chinolylketone gegenüber *Raney*-Nickel und gegenüber Aluminiumisopropylat beschrieben. Es sind dabei die Reduktionsprodukte II–VI ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zu erwarten; die bisherigen Resultate sind in der Tab. zusammengestellt.



Wie wir daraus ersehen, wird die *Meerwein-Ponndorf*'sche Reduktion weder durch Substituenten, noch durch die Stellung der Carbonylgruppe am Chinolinring beeinflusst, und die Reduktion zu den entsprechenden Carbinolen verläuft leicht und in guter Ausbeute.

¹⁾ H. de Diesbach, A. Pugin, F. Morard, W. Nowaczinski & J. Dessibourg, *Helv.* **35**, 2322 (1952).