

53. Deuterierung von Azulen

III. Herstellung von Azulen-d₂- (1, 3) und Azulen-d₁- (1), Azulen-d₆- (2, 4, 5, 6, 7, 8)

von A. van Tets¹⁾ und Hs. H. Günthard

(15. XII. 61)

1. Einleitung. – In früheren Mitteilungen^{2) 3)} berichteten wir über die Darstellung von Azulen-d₂- (1, 3) und Azulen-d₁- (1). Trotzdem letzteres nur mit einem Gehalt von zirka 50 At.-% D erhalten werden konnte, gelang uns dabei die Messung des Infrarotspektrums dieser Verbindung zwischen 4000–650 cm⁻¹.

TREIBS & WEISS⁴⁾ stellten durch wiederholte Behandlung mit Pyrrolidin-N-d oder Piperidin-N-d bei 200° fest, dass auf diese Weise 5 Wasserstoffatome der Azulenmolekel durch Deuteriumatome ersetzt werden können. Auf Grund eines Vergleichs der Reaktionsfähigkeit von 4,6,8-Trimethylazulen unter denselben Bedingungen halten sie das Endprodukt für Azulen-d₅- (1,3,4,6,8). Spektren dieser Verbindung sind unseres Wissens noch nicht publiziert worden.

Es gelang uns inzwischen Azulen-d₆- (2,4,5,6,7,8) und Azulen-d₈ durch Austausch herzustellen. Eine Synthese von Azulen-d₇- (1,2,4,5,6,7,8) mit zirka 50 At.-% D aus den genannten Isotop-Isomeren d₆ und d₈ erscheint uns ebenso³⁾ wie bei d₁ möglich.

In dieser Mitteilung berichten wir über die Synthese der beiden isotop-isomeren Azulene d₆ und d₈ und einige ihrer Spektren⁵⁾.

2. Experimentelles. – 2.1. Herstellung von Azulen-d₈. Proben von 200 mg Azulen wurden mit 20 cm³ D₂O (Gehalt 99,5%, Überschuss 170:1) und 1 g reinem Bariumoxid in dickwandige Pyrexampullen von 16–17 mm Aussendurchmesser auf eine Höhe von 20 cm eingefüllt. Nach vorsichtigem Einfrieren und Abkühlen auf Stickstoff-Siedetemperatur wurde auf wenigstens 0,01 Torr evakuiert. Dieser Prozess wurde nach langsamem Auftauen von oben her noch einmal wiederholt und hierauf die Ampulle im Vakuum abgeschmolzen. In einem Bombenofen mit Temperaturregelung ($\pm 0,5^\circ$) wurde die Ampulle 15 Std. auf zirka 250° erhitzt. Das deuterierte Azulen wurde mit möglichst wenig reinem CCl₄ extrahiert und über Alox 2, basisch⁶⁾, chromatographiert. Die Lösung wurde dann vorsichtig bei Zimmertemperatur eingedampft und im Hochvakuum sublimiert. Im allgemeinen waren zwei Austauschoperationen notwendig. Die Ausbeute beträgt je Stufe 50–60%. Das Azulen-d₈ wurde über sein Trinitrobenzolat weiter gereinigt.

100 mg Azulen-d₈ (Smp. 96°) wurden mit 160 mg reinem Trinitrobenzol in 23,5 g reinem Methanol bei Zimmertemperatur gelöst. Nach langsamem Abkühlen auf –70° konnten 220 mg Trinitrobenzolat (86%) abfiltriert werden. In einem oben erweiterten Glasrohr von 4 mm Innendurchmesser wurde mit CCl₄ und 7,6 g Alox 2 (basisch) (Säulenhöhe 53 cm) unter Druck chromatographiert. Nach Eindampfen und Hochvakuumsublimation betrug die Ausbeute 74 mg Azulen-d₈ mit Smp. 98–99°.

2.2. Herstellung von Azulen-d₆- (2,4,5,6,7,8): dieses Azulen-d₆ lässt sich auf verschiedene Weisen aus Azulen-d₈ durch Zurückerkaustausch in 1,3-Stellung herstellen:

¹⁾ Teile der Dissertation von A. VAN TETS, ETH, Zürich.

²⁾ A. BAUDER & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **41**, 889 (1958).

³⁾ A. VAN TETS & Hs. H. GÜNTARD, *Helv.* **44**, 692 (1961).

⁴⁾ W. TREIBS & H. WEISS, *Naturw.* **48**, 551 (1961).

⁵⁾ Über die Analyse der Infrarot-Einkristallspektren sowie der Spektren fester Lösungen dieser 4 isotop-isomeren Azulene in Kunststoffolien werden wir an anderer Stelle berichten.

⁶⁾ Bei Verwendung von Alox 1 basisch oder Alox 2 neutral kann ein Zurückerkaustausch in 1,3-Stellung stattfinden.

a) Zurückerkaustausch in 1,3-Stellung durch Chromatographiermittel (Alox); dabei tritt aber teilweise Zersetzung des Azulens ein.

b) Unter Verwendung von Pikrinsäure als Katalysator und Reinigungsmittel lässt sich der Zurückerkaustausch sehr einfach in Methanollösung durchführen. Es entsteht bei Zimmertemperatur dasselbe Azulen- d_8 . Dieses lässt sich fast ohne Verluste mit wenig Alox 2 (basisch) und Äther als Eluiermittel von Pikrinsäure trennen. Die Verluste bei der Kristallisation des Pikrats sind etwas grösser als bei der Reinigung mit Trinitrobenzol:

100 mg Azulen- d_8 (Smp. 96°) wurden bei Zimmertemperatur mit 182 mg analytisch reiner Pikrinsäure in 9,2 g reinem Methanol (196:1) gelöst. Nach langsamem Abkühlen auf -70° konnte 201 mg Pikrat (74%) abfiltriert werden.

2.3. Analysen. Die deuterierten Produkte wurden massenspektroskopisch⁷⁾ und durch Infrarotanalyse auf H-Isotopen-Zusammensetzung und Reinheit geprüft.

2.4. Spektren. Die Infrarotspektren im Gebiet $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ wurden mit einem PERKIN-ELMER Model 221 (Gitteroptik bis 1400 cm^{-1}) und Kochsalzoptik unter 1400 cm^{-1} an CCl_4 -Lösungen bestimmt. Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet (bis $230\text{ m}\mu$) wurden mit einem BECKMAN Modell DK. 2 an Lösungen in Cyclohexan aufgenommen.

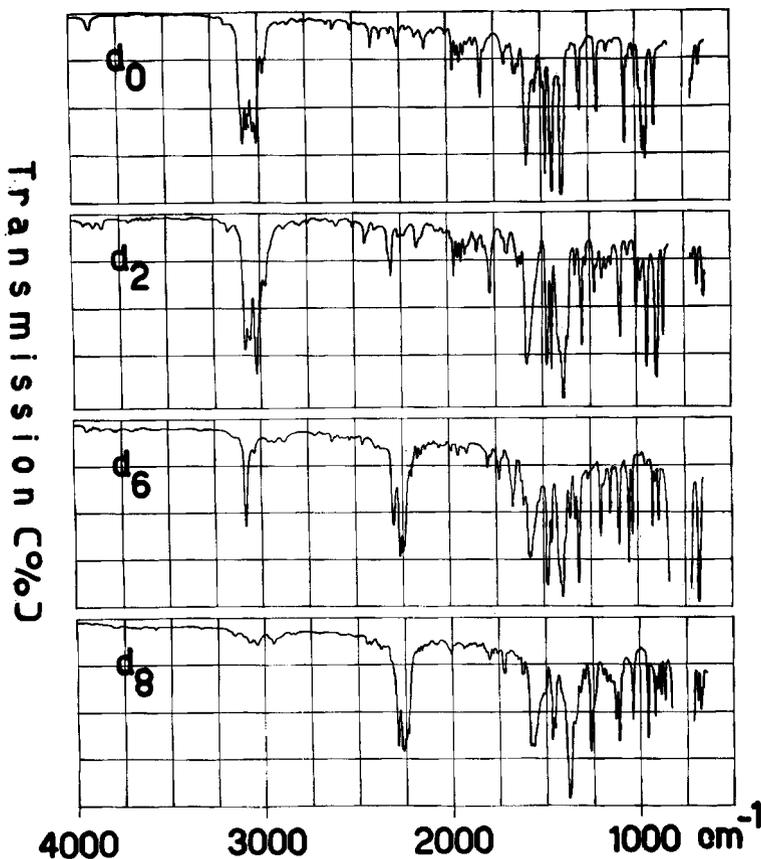


Fig. 1. IR.-Spektren

PERKIN-ELMER, Mod. 221, 5% in CCl_4 , Schichtdicke 0,5 mm

d_0 = Azulen; d_2 = Azulen- d_2 -(1,3); d_6 = Azulen- d_6 -(2,4,5,6,7,8); d_8 = Azulen- d_8

⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. J. SEIBL für die massenspektroskopischen Analysen.

3. Resultate. – 3.1. Nach mehrmaliger Wiederholung der Austausch- oder Reinigungs-Operationen konnte keine Änderung der Infrarotspektren mehr festgestellt werden (Differenzspektren).

3.2. Die massenspektroskopische Analyse⁷⁾ ergab für das aus Azulen-d₈ hergestellte Azulen-d₆ 90% der Masse 134. Azulen-d₈ erfährt im Massenspektroskop merklichen Zurückerkennung in 1,3-Stellung; dennoch liess sich feststellen, dass das voll deuterierte Azulen zur Hauptsache aus der Masse 136 bestand.

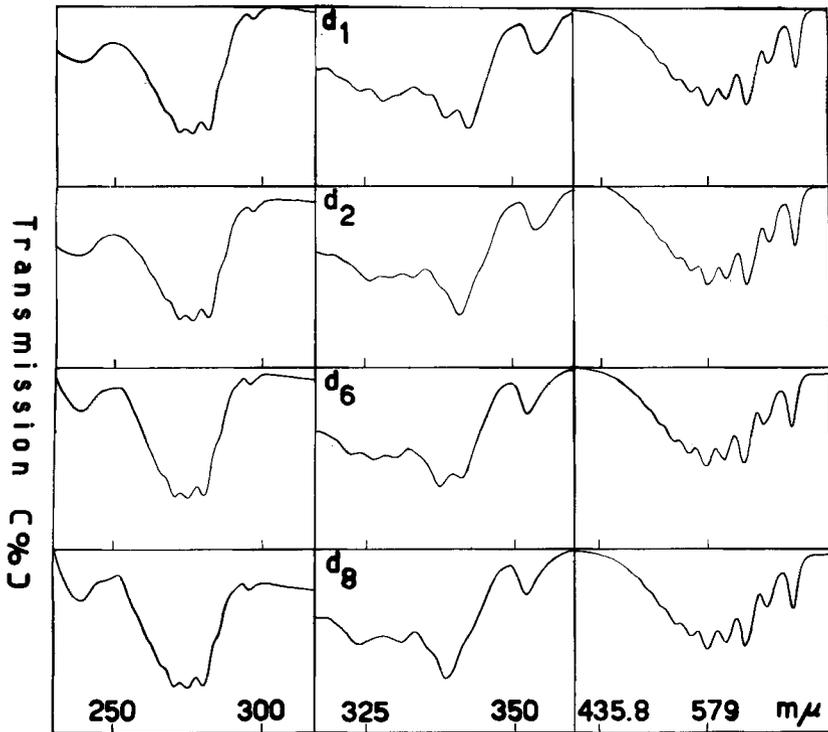


Fig. 2. Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet

BECKMANN, Mod. DK. 2, Lösungsmittel Cyclohexan, Schichtdicke 2 mm, Konzentrationen:
 $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (230–317,5 m μ); $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (316–360 m μ); $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (400–750 m μ)
 d_0 = Azulen; d_2 = Azulen-d₂(1,3); d_6 = Azulen-d₆(2,4,5,6,7,8); d_8 = Azulen-d₈

3.3. Die Smp. von Azulen-d₆ und Azulen-d₈ stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit jenem von undeuteriertem Azulen überein.

3.4. Die Infrarotspektren der isotop-isomeren Azulene d_0 , d_2 , d_6 und d_8 sind in Fig.1, die Spektren im Sichtbaren und Ultraviolett der gleichen Körper in Fig.2 dargestellt.

4. Diskussion⁵⁾. – 4.1. Die Infrarotabsorptionsspektren der verschiedenen deuterierten Azulene zeigen im Fingerprintgebiet starke Unterschiede, die ohne weiteres die Charakterisierung der einzelnen Isotop-Isomeren erlauben. Wir erwähnen hier nur das auffallende Verhalten der $\gamma(\text{CH})$ - bzw. $\gamma(\text{CD})$ -Banden, welches analog wie beim 1,3-d₂-Azulen die Identifizierung des d₆-Isotop-Isomeren als 1,3-h₂-Azulen-d₆ erlaubt.

Ferner kann auf die komplizierten Bandenverschiebungen im 900-700/cm-Gebiet hingewiesen werden, welche die Zuordnung der dortigen starken Absorptionsbanden zu CH bzw. CD-out-of-plane-Schwingungen stützen.

4.2. Die leichte Austauschbarkeit $d \rightleftharpoons h$ des Wasserstoffs in den Stellungen 1 und 3 stützt die spektroskopische Identifikation des d_6 -Derivates als Azulene- d_6 -(2,4,5,6,7,8).

4.3. Die Elektronenspektren der Isotop-Isomeren in Cyclohexan zeigen eine systematische Verschiebung der Banden-Enveloppen um max. ca. 50 Å zu höheren Frequenzen mit zunehmender Deuterierung. Besonders stark tritt dieser hypsochrome Effekt des Deuteriums bei der Bande 3400 Å auf, welche bekanntlich durch Substitution in Stellung 1 und 3 besonders stark beeinflusst wird.

Wir danken der Direktion der Gesellschaft KONINKLIJKE OLIE/SHELL für ein Stipendium sowie der Firma HOFFMANN-LA ROCHE und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1984 und 1948) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

Azulene was totally deuterated by treatment with bariumoxide in heavy water at high temperature. The exchange reaction of azulene- d_6 in methanol with picric acid is shown to produce an azulene- d_6 of definite structure, which is very likely to be azulene- d_6 -(2,4,5,6,7,8). Infrared spectra of the two hitherto unknown compounds in carbontetrachloride solution are given, together with those of azulene- d_2 -(1,3) and undeuterated azulene. The electronic absorption spectra of the deuterated compounds in cyclohexane show a systematic hypsochromic shift of frequencies.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

54. Über die Trennung der isomeren gesättigten aliphatischen Alkohole bis zu 5 C-Atomen mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie

von H. Pfenninger

(21. XII. 61)

In einer früheren Veröffentlichung wurde auf die gute Eignung von Diäthyl-D-tartrat als stationäre Phase zur gas-chromatographischen Trennung von isomeren aliphatischen Alkoholen bis zu 5 C-Atomen hingewiesen¹⁾. Unter den dort angegebenen Bedingungen liessen sich die geprüften isomeren Alkohole einwandfrei trennen mit Ausnahme von 2,2-Dimethyl-1-propanol und 3-Methyl-2-butanol. In einer weiteren Publikation²⁾ wurde gezeigt, dass es mit der genannten Trennflüssigkeit mög-

¹⁾ A. L. PRABUCKI & H. PFENNINGER, *Helv.* 44, 12, 84 (1961).

²⁾ A. L. PRABUCKI & H. PFENNINGER, *Schweiz. Brauerei Rdsch.* 72, 283 (1961).