

Über bi- und polycyclische Azulene. II¹⁾

Heterocyclisch anellierte Azazulene

Von WILHELM TREIBS und ERNST-JOACHIM POPPE²⁾

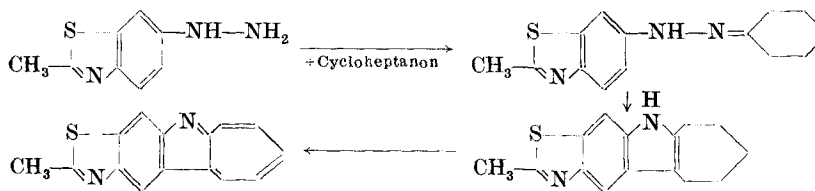
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von Azazulenen, an die ein Benzthiazol oder Benzselenazol anelliert ist, gelingt durch Dehydrierung der aus Suberon und heterocyclischen Hydrazinen durch Indolsynthese erhaltenen Heptindole mittels Chloranil.

1,2-Benz-3-azazulen wurde aus Heptindol durch Dehydrierung mit Pd-Tierkohle in geringer Ausbeute erhalten³⁾. Der eine von uns fand vor einiger Zeit⁴⁾, daß sich die Ausbeute an 1,2-Benz-3-azazulen durch Dehydrierung mittels Chloranil stark erhöhen läßt. Dieses schonende Dehydrierungsmittel ist seither bei der Synthese von Azulenen⁵⁾ und Azazulenen⁶⁾ häufig angewendet worden. Bisher wurden nur Azazulene mit anellierten aromatischen Ringsystemen untersucht, nicht aber Azazulene mit ankondensierten heterocyclischen Ringsystemen.

Wir stellten uns die Aufgabe, als Ausgangsprodukte für die Synthese von Cyaninfarbstoffen heterocyclisch anellierte Azazulene darzustellen. Als Heterocyclen kamen insbesondere Thiazol und Selenazol in Frage. Die Anellierung des Azazuleneringsystems an die Heterocyclen erfolgte auf dem für die Darstellung von 1,2-Arylen-3-azazulenen üblichen Wege⁴⁾, z. B.:



¹⁾ XLVIII. Mitt., TREIBS u. VOGT, Chem. Ber. (z. Zt. im Druck).

²⁾ Aus der Diss. Leipzig 1959.

³⁾ A. G. ANDERSON, J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3455 (1952).

⁴⁾ W. TREIBS, R. STEINERT, W. KIRCHHOF, Liebigs Ann. Chem. **581**, 54 (1953).

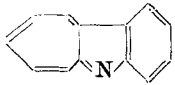
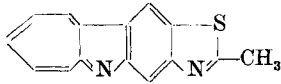
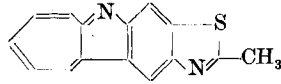
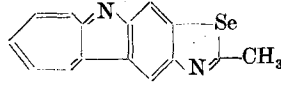
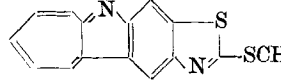
⁵⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **70**, 419 (1958).

⁶⁾ CH. W. MUTH u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **77**, 1006, 3393 (1955); J. org. Chemistry **23**, 395 (1958).

Die als Ausgangsprodukte verwendeten heterocyclischen Hydrazine waren mit Ausnahme des 2-Methyl-6-hydrazino-benzselenazols bekannt; sie sind nicht gut haltbar und wurden daher sofort mit Cycloheptanon zu den ebenfalls unbeständigen Cycloheptanonhydrazonen umgesetzt, aus denen durch Cyclisierung mit Eisessig die Heptindole gewonnen wurden. Die Heptindole sind beständige farblose Verbindungen, welche sich leicht quartärisieren lassen. Die Dehydrierung der Heptindole erfolgte in allen Fällen mit Chloranil in siedendem Toluol.

Die heterocyclisch anellierten Azazulene stellen braune bis rotbraune kristalline Verbindungen dar, deren Stäube die Schleimhäute der Augen und Nase stark reizen. In polaren Lösungsmitteln lösen sie sich mit rotvioletter, in unpolaren Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Infolge ihrer Basizität bilden die heterocyclisch anellierten Azazulene mit verdünnten Mineralsäuren gelbe bis orangerote Salze. Die Azazulene wurden durch mehrmalige Überführung der Basen in ihre Hydrochloride und anschließende alkalische Zerlegung der Salze gereinigt, wobei die Verunreinigungen als harzartige Massen abgetrennt wurden. Teilweise wurden sie anschließend noch zusätzlich durch mehrmaliges Chromatographieren an Al_2O_3 gereinigt.

Tabelle 1

Nr.	Name	Konstitution	Schmp.	λ_{\max} in Cyclohexan in nm
I	1,2-Benz-azazulen		143°	505, 518, 535, 565, 586
II	2'-Methylbenzthiazolo-(5',6':2,3)-1-azazulen		170 bis 171°	505, 538, 565, 585
III	2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen		175 bis 177°	520, 552, 585, 602
IV	2'-Methylbenzsele nazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen		155°	519, 535, 552, 585, 600
V	2'-Methylmercaptobenzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen		156°	527, 562, 600, 615

Die Eigenschaften der dargestellten Azazulene und ihre Absorptionsmaxima im visuellen Spektralgebiet sind aus der Tabelle ersichtlich. Die Spektren der einzelnen Verbindungen sind sehr ähnlich und zeigen gegenüber dem Spektrum des 1,2-Benz-3-azazulens Verschiebungen der Absorptionsbanden nach längeren Wellenlängen hin. Um irgendwelche Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können, mangelt es jedoch noch an genügend Vergleichsmaterial.

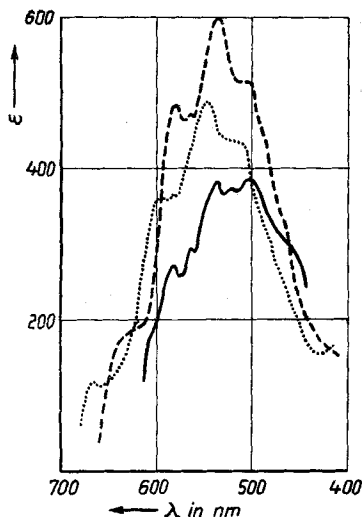


Abb. 1. Absorptionsspektren in Cyclohexan von 1,2-Benz-3-azazulen (—), 2'-Methylbenzthiazolo-(5',6':2,3)-1-azazulen (---) und 2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (.....)

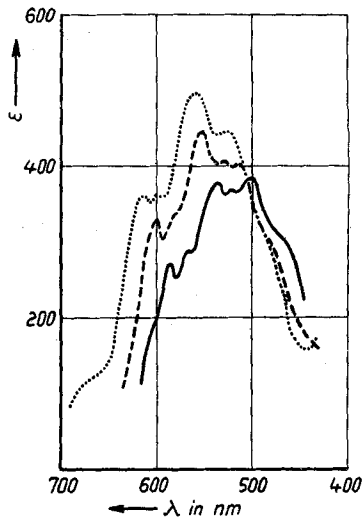


Abb. 2. Absorptionsspektren in Cyclohexan von 1,2-Benz-3-azazulen (—), 2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (---) und 2'-Methylmercapto-benzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (.....)

Die Azazulene lassen sich mit den gebräuchlichen Mitteln quar-tarisieren. Die Quartärsalze stellen orangerote bis braune Produkte dar, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind.

Beschreibung der Versuche ⁷⁾

2-Methyl-6-nitro-benzselenazol

259 g 2-Methylbenzselenazol werden bei 20–25° in 425 ml konz. Schwefelsäure portionsweise gelöst und anschließend bei 10° mit einem Gemisch aus 105 g konz. Salpetersäure und 305 g konz. Schwefelsäure nitriert. Nach beendeter Reaktion gießt man auf 2 kg Eis, saugt das ausgefallene 2-Methyl-6-nitro-benzselenazol ab, wäscht gut mit Wasser

⁷⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

und kristallisiert aus Alkohol um (220 g = 72,6% d. Th.). Weiße Kristalle vom Schmp. 170–171°.

$C_8H_6O_2N_2Se$ (238,10)

ber.: C 40,34; H 2,54; N 11,75;

gef.: C 39,99; H 2,57; N 11,62.

2-Methyl-6-amino-benzselenzazol

23,8 g 2-Methyl-6-nitro-benzselenzazol, gelöst in 150 ml konz. Salzsäure, werden mit einer Lösung von 57 g Zinn-II-chlorid in 60 ml konz. Salzsäure reduziert. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt als Zinn-IV-doppelsalz aus, welches abgesaugt und in Wasser gelöst wird. Man stellt mit 20proz. Natronlauge stark alkalisch, bis das anfänglich ausgefallene Zinnhydroxyd-Gel wieder in Lösung geht. Das in der Mischung suspendierte 2-Methyl-6-amino-benzselenzazol wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert (11 g = 52,3% d. Th.). Schmp. 117–118°.

$C_8H_8N_2Se$ (211,1)

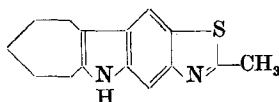
ber.: C 45,51; H 3,82; N 13,27;

gef.: C 45,15; H 3,77; N 13,63.

2-Methyl-6-hydrazino-benzselenzazol

10,6 g 2-Methyl-6-amino-benzselenzazol, gelöst in 20 ml konz. Salzsäure, werden bei 0° mit 4 g Natriumnitrit in 30 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird bei 0–5° langsam in eine eisgekühlte Lösung von 29 g Zinn-II-chlorid in 30 ml konz. Salzsäure eingerührt. Man rührt 30 Minuten bei Zimmertemperatur und anschließend 30 Minuten auf dem Dampfbad weiter. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt als Zinn-IV-doppelsalz aus, welches nach Absaugen wieder in Wasser gelöst wird. Die Lösung wird mit 20proz. Natronlauge stark alkalisch gestellt, bis sich das ausgefallene Zinn-IV-hydroxyd-Gel wieder löst. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und gut abgepreßt. Das feuchte Rohprodukt ist nicht haltbar und muß bald weiterverarbeitet werden.

2'-Methylbenzthiazolo-(5',6':2,3)-hexahydro-1-azazulen



Das nutschenfeuchte, alkalifrei gewaschene, rohe 2-Methyl-5-hydrazino-benzthiazol, erhalten nach SUBAROWSKI⁸⁾ aus 16,4 g 2-Methyl-5-amino-benzthiazol durch Diazotieren und Reduktion des Diazoniumsalzes mittels Zinn-II-chlorid, wird mit 15 ml Cycloheptanon verrührt und auf 95° erhitzt. Nach Abkühlen auf etwa 70° versetzt man mit 30 ml 50proz. Essigsäure, kühlt mit Eiskochsalz, gießt die überstehende, milchige Lösung ab und verrührt die zähe, gelbe Masse mit 20 ml Eisessig. Das Cycloheptanon-(2-methylbenzthiazolyl-5)-hydrazon kristallisiert bald aus; es wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und gut abgepreßt. Der Filterkuchen wird mit 30 ml Eisessig unter Rückfluß 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Man saugt nach Abkühlen die gelben Kristalle des Produktes scharf ab und wäscht mit verdünnter Essigsäure (roh 18,5 g = 72% d. Th.).

⁸⁾ W. M. SUBAROWSKI, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 797 (1956).

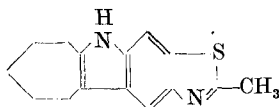
Durch Umkristallisation aus verdünntem Methanol unter Zusatz von Aktivkohle wird ein weißes Produkt vom Schmp. 198–199° erhalten (11 g = 43% d. Th.). Aus Benzin Schmp. 199°.

$C_{15}H_{16}N_2S$ (256,4)

ber.: C 70,27; H 6,29; N 10,93;

gef.: C 70,41; H 6,46; N 11,14.

2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen



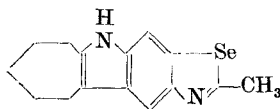
Das nutschenfeuchte, rohe 6-Hydrazino-2-methylbenzthiazol, dargestellt nach SUBAROWSKI⁸⁾ aus 16,4 g 6-Amino-2-methylbenzthiazol durch Diazotieren und Reduktion des Diazoniumsalzes mittels Zinn-II-chlorid in HCl, wird mit 15 ml Cycloheptanon auf 90° erhitzt. Man versetzt nach Abkühlen auf etwa 50° mit dem gleichen Volumen 50proz. Essigsäure, wobei sofort das Cycloheptanon-(2-methylbenzthiazolyl-6)-hydrazon auskristallisiert, welches abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und scharf abgepreßt wird. Der gelbe Filterkuchen wird noch feucht in 45 ml Eisessig aufgeschlämmt und zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fällt das Produkt in Form von gelben Kristallen aus, welche abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen werden (roh 12 g = 47% d. Th.). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus verdünntem Aceton unter Zusatz von Aktivkohle. Beim Abkühlen scheidet sich das Produkt mikrokristallin ab, es ist für die folgende Dehydrierungsstufe rein genug. Eine Probe wurde durch mehrmalige Umkristallisation aus Benzin gereinigt. Weiße Kristalle vom Schmp. 199–200°.

$C_{15}H_{16}N_2S$ (256,4)

ber.: C 70,27; H 6,29; N 10,93;

gef.: C 70,47; H 6,38; N 11,22.

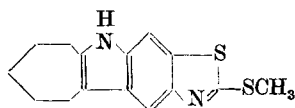
2'-Methylbenselenazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen



Das nutschenfeuchte, rohe 2-Methyl-6-hydrazino-benzselenazol, dargestellt aus 10,6 g 2-Methyl-6-amino-benzselenazol nach obenstehender Vorschrift, wird mit 7 ml Cycloheptanon versetzt und auf 100° erwärmt. Nach Erkalten versetzt man die schmierige, wasserhaltige Masse mit 40 ml Eisessig, läßt über Nacht stehen und erhitzt anschließend 4 Stunden am Rückfluß zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisiert das Produkt aus, es wird abgesaugt und aus verdünntem Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert (2–3 g = 13–20% d. Th.). Schmp. 207°. Aus verdünntem Methanol Schmp. 211°.

$C_{15}H_{16}N_2Se$ (303,3)

ber.: N 9,24; gef.: N 9,45.

2'-Methylmercapto-benzthiazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen

Das nutschenfeuchte, rohe 2-Methylmercapto-6-hydrazino-benzthiazol, erhalten nach TAKAHASHI⁹⁾ aus 9,8 g 2-Methylmercapto-6-amino-benzthiazol durch Diazotieren und Reduktion des Diazoniumsalzes mittels Zinn-III-chlorid in Salzsäure, wird mit 7 ml Cycloheptanon vermischt und einige Zeit auf 100° erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 40 ml Eisessig versetzt und 3 Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Produkt kristallisiert beim langsamen Abkühlen aus; es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert (7 g = 54,7% d. Th.). Schmp. 140–142°.

$C_{15}H_{16}N_2S_2$ (288,4)

ber.: C 62,46; H 5,59; N 9,71;

gef.: C 62,18; H 5,44; N 9,91.

2'-Methylbenzthiazolo-(5',6':2,3)-1-azazulen (II)

10,2 g 2'-Methylbenzthiazolo-(5',6':2,3)-hexahydro-1-azazulen, gelöst in 100 ml heißem Toluol, werden mit einer heißen Lösung von 34 g Chloranil in 400 ml Toluol versetzt. Man erhitzt unter Rühren 7 Stunden zum Sieden, saugt nach Erkalten den schwarzen Niederschlag ab und wäscht gut mit Äther. Im Filtrat konnte kein Azazulen nachgewiesen werden. Das schwarze Produkt wird einen Tag lang mit 2 Liter Methanol gerührt. Nach Filtration wird mit 200 ml konz. Salzsäure und 4 Liter Wasser versetzt, erneut abgesaugt und gut mit Äther extrahiert. Man stellt die salzsaure Schicht mit Natronlauge alkalisch und nimmt das Azazulen in Äther auf. Durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure wird das Azazulen in sein Chlorhydrat übergeführt. Man verfährt noch einige Male nach der gleichen Art, nimmt das Azazulen jedoch in Cyclohexan als Lösungsmittel auf. Nach 3- bis 5maligem Überführen der Base in ihr Chlorhydrat und anschließende Regeneration durch Alkalisieren wird die Base zuletzt in Chloroform aufgenommen, die Lösung über Pottasche getrocknet und auf 20 ml eingeeengt. Man verdrängt das Chloroform allmählich durch Cyclohexan und engt weiter auf etwa 5 ml ein. Nach Erkalten werden die Kristalle des rohen Azazulens abgesaugt und mit wenig Cyclohexan gewaschen (1,05 g = 10% d. Th.). Schmp. 162–165°.

Zur Reinigung wurde die oben beschriebene Reinigungsmethode angewandt. Es konnten 65% des eingesetzten Produktes zurückerhalten werden. Rotbraune Nadeln vom Schmp. 170–171°, welche stark die Schleimhäute reizen.

$C_{15}H_{10}N_2S$ (250,3)

ber.: C 71,97; H 4,03; N 11,19;

gef.: C 71,55; H 4,21; N 11,14.

Das Azazulen bildet mit Äthyljodid bei Zimmertemperatur ein orangegelbes Äthyljodid, welches sich beim Erhitzen langsam zersetzt. Das Produkt konnte infolge seiner Unlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

Mit Äthylsulfat bildet sich in warmer Chloroformlösung sofort ein orangerotes Äthylsulfatbetain, welches keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Das Produkt konnte infolge seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt werden.

⁹⁾ T. TAKAHASHI, J. OKADA, J. pharm. Soc. Japan **74**, 1209 (1954); Ref. C. A. 1955, 14737.

2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (III)

Analog der Darstellung der Verbindung II aus 10,2 g 2'-Methylbenzthiazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen durch Dehydrierung mit 34 g Chloranil in siedendem Toluol. Die Aufarbeitung zum Rohprodukt erfolgte analog II (0,5 g = 5% d. Th.). Schmp. 151–153°.

Durch Reinigung analog II wurden aus 2,1 g Rohazazulen 1,35 g reines Azazulen vom Schmp. 175–177° erhalten. Das Azazulen stellt dunkelrote, lange Nadeln dar, welche die Schleimhäute stark reizen.

$C_{15}H_{10}N_2S$ (250,3)

ber.: C 71,97; H 4,03; N 11,19;

gef.: C 72,38; H 3,92; N 11,17.

Das Azazulen bildet mit Äthyljodid bei Zimmertemperatur ein braunes Äthojodid, welches keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Die Reinigung scheiterte an der Unlöslichkeit. Durch Einwirkung von Äthylensulfat bildet sich ein braunes Äthylensulfatbetain, welches keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Eine Reinigung war infolge Unlöslichkeit nicht durchführbar.

2'-Methylbenselenazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (IV)

Analog II aus 10,1 g 2'-Methylbenselenazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen durch Dehydrierung mit 25 g Chloranil in siedendem Toluol.

Die Aufarbeitung zum Rohazazulen erfolgte analog II. (0,21 g = 2,16% d. Th.). Schmp. 151–152°.

Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Al_2O_3 nach BROCKMANN. Elutionsmittel: Cyclohexan-Chloroform (4:1).

Aus 0,415 g Rohazazulen wurden 0,290 g reines Azazulen erhalten. Rotbraune Kristalle vom Schmp. 155°, welche die Schleimhäute reizen.

$C_{15}H_{10}N_2Se$ (297,2)

ber.: N 9,43; gef.: N 9,50.

2'-Methylmercapto-benzthiazolo-(6',5':2,3)-1-azazulen (V)

Analog II aus 11,6 g 2'-Methylmercapto-benzthiazolo-(6',5':2,3)-hexahydro-1-azazulen durch Dehydrierung mit 34 g Chloranil in siedendem Toluol. Aufarbeitung analog II. (0,685 g = 6,05% d. Th.). Schmp. 146–149°.

Aus 2,29 g Rohazazulen konnten nach Chromatographie an Al_2O_3 1,575 g Azazulen vom Schmp. 147–149° zurückerhalten werden. Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Chloroform-Aceton (2:1). Die reine Verbindung stellt rotbraune Nadeln vom Schmp. 156° dar, deren Staub die Schleimhäute reizt.

$C_{15}H_{10}N_2S_2$ (282,4)

ber.: C 63,80; H 3,57; N 9,92; S 22,71;

gef.: C 64,24; H 3,73; N 9,55; S 22,43.

Leipzig und Wolfen, Institut für organische Chemie der Karl-Marx-Universität und Abteilung Forschung und Entwicklung Photo des VEB Filmfabrik „Agfa“ Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1961.