

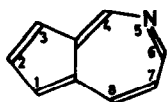
5.7-DIAZA-AZULEN

Ulrich Müller-Westerhoff und Klaus Hafner

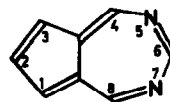
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 4 August 1967)

Als erstes bicyclisches Azulen mit einem Heteroatom im 7-gliedrigen Ring konnte das 5-Aza-azulen (1) (I) dargestellt werden. Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von I weisen auf dessen nahe Beziehungen zum



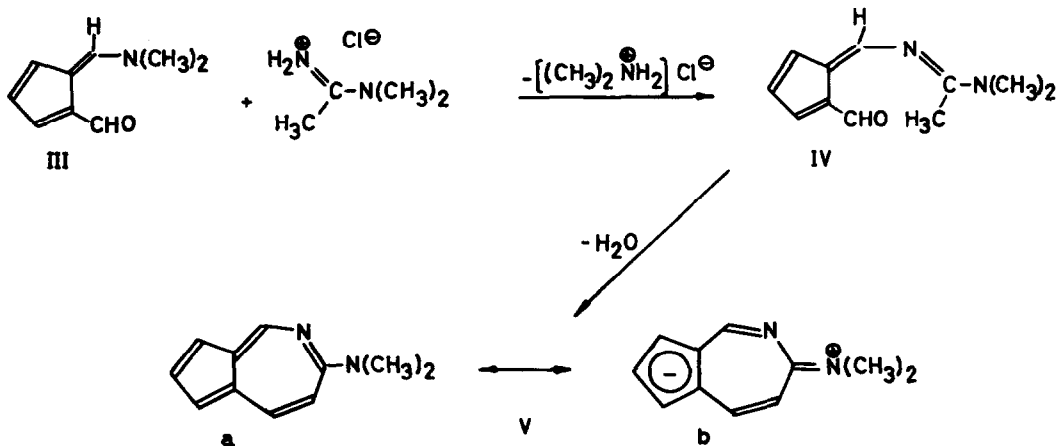
I



II

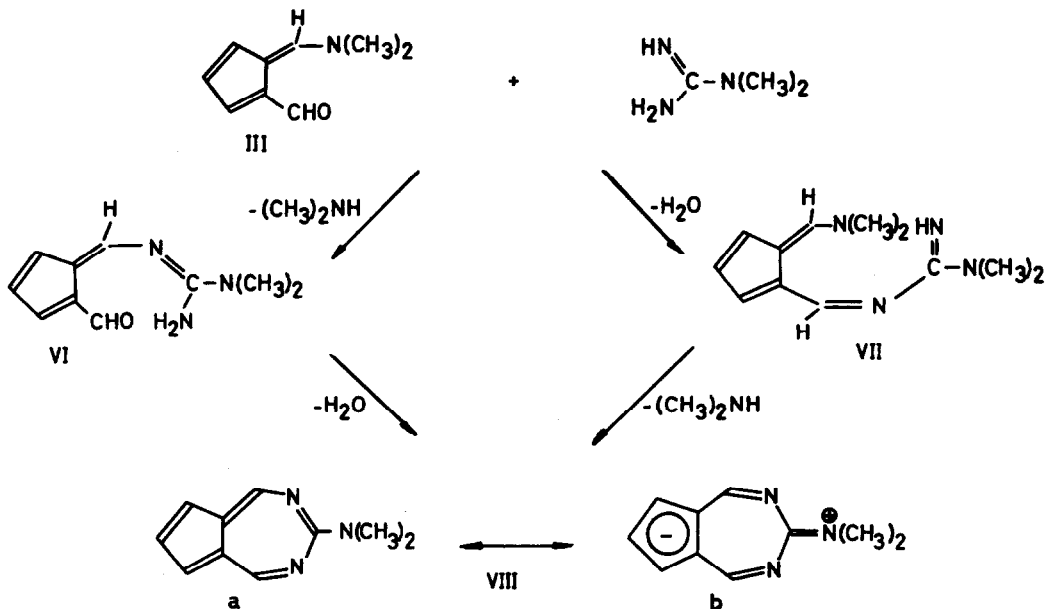
carbocyclischen Azulen sowie zum isomeren Isochinolin hin (2). Entsprechend sollte das 5.7-Diaza-azulen-System (II) die Besonderheiten des azulenoiden Dezettsystems mit denen des isomeren Chinazolins in sich vereinigen.

Zur Synthese von II bieten sich die durch Vilsmeier-Formylierung des Cyclopentadiens leicht zugänglichen 6-Amino- bzw. Hydroxy-fulven-2-aldehyde (3)



als Ausgangsprodukte an. Entgegen den Erwartungen führt die cyclisierende Kondensation des 6-Dimethylamino-fulven-2-aldehyds (III) mit Acetamidinhydrochlorid nicht zum 6-Methyl-5,7-diaza-azulen, sondern in geringer Ausbeute (1 %) zum 6-Dimethylamino-5-aza-azulen (V), das aus III und *N,N*-Dimethyl-acetamidinhydrochlorid in 41 % Ausbeute erhalten wird, wobei zunächst das Fulven-Derivat IV als Zwischenstufe gebildet werden dürfte. V wird in orangen Nadeln vom Schmp. 99° isoliert (4). Das UV-Spektrum (Abb. 1) der Verbindung zeigt die für Azulene charakteristische Feinstruktur (λ_{\max} (in *n*-Hexan): 547 (2.23), 504 (2.68), 473 (2.99), 460 (2.98), 392 (4.11), 385 (4.05), 371 (3.96), 341 (3.92), 309 (4.86) μ ($\log \epsilon$). Ein Vergleich der UV-Spektren von V und 6-Amino-azulenen (5) lehrt, daß Amino-Gruppen in 6-Stellung bei beiden Systemen den gleichen Einfluß auf die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet ausüben (hypsochrome Verschiebung um ca. 70 μ). Das NMR-Spektrum von V in CCl_4 steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang: Singulets bei 6.90 τ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$) und 1.48 τ (H-4), Dubletts zentriert bei 2.35 und 4.00 τ ($J = 11 \text{ Hz}$) (H-7, H-8), Multiplett zentriert bei 3.05 τ (H-1, H-2, H-3).

Die Darstellung eines Dimethylamino-Derivats von II gelingt jedoch durch



Umsetzung von III mit N,N-Dimethyl-guanidin in siedendem Äthanol. Dabei werden 49 % 6-Dimethylamino-5.7-diaza-azulen (VIII) als gelbe Blättchen vom Schmp. 103° erhalten. Die Synthese von VIII dürfte über eine der beiden fulvenoiden Zwischenstufen VI oder VII führen.

Das UV-Spektrum (Abb. 1) von VIII gleicht denen von I und V im kurzwelligen Bereich, während die für Azulene charakteristische Schwingungsstruktur der längstwelligen Bande im sichtbaren Gebiet sich nur als zwei Schultern bei $425 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 2.30$) und $458 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 1.88$) zu erkennen gibt. Danach ist die Einführung eines weiteren Stickstoffatoms in I zum symmetrischen 5.7-Diaza-azulen-System mit einer stärkeren hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Bande verbunden als der Übergang vom Azulen zum 5-Aza-azulen (I) (1).

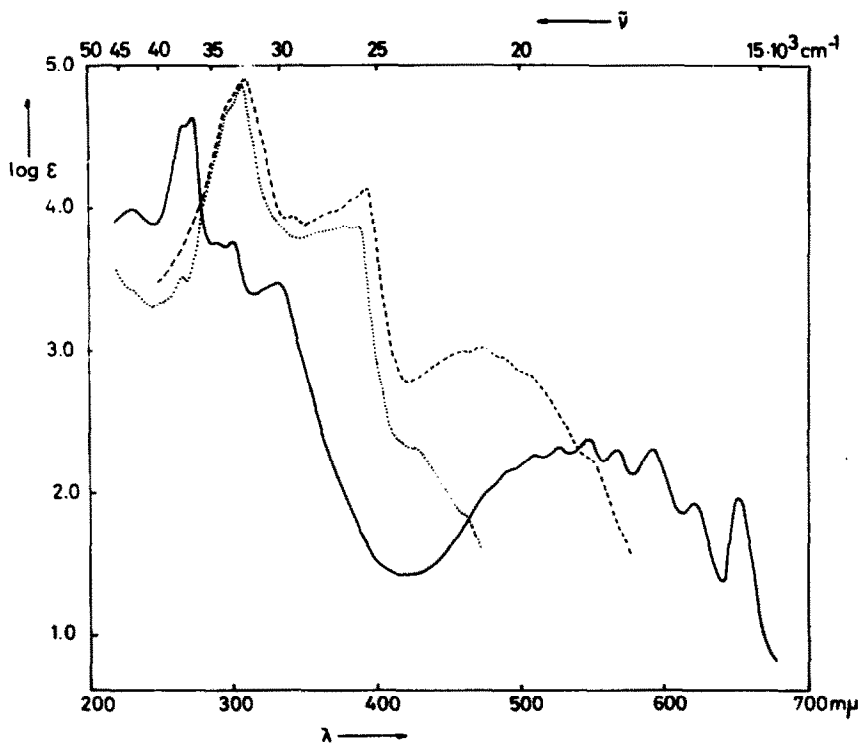


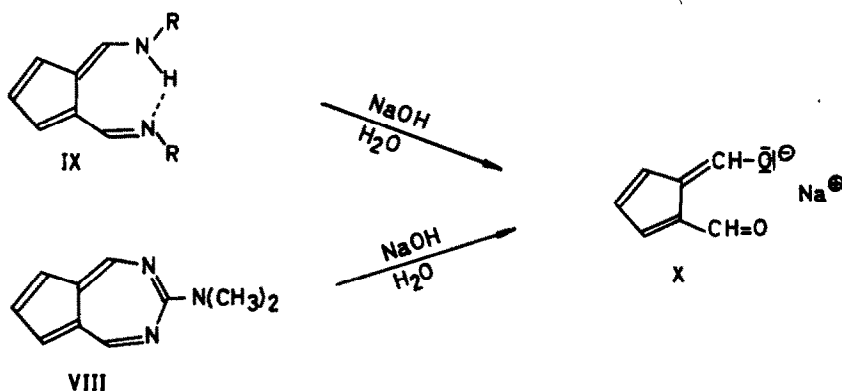
Abb. 1: UV-Spektrum in n-Hexan

- 5-Aza-azulen (I)
- - - - - 6-Dimethylamino-5-aza-azulen (V)
-, 6-Dimethylamino-5.7-diaza-azulen (VIII)

Das die Konstitution beweisende NMR-Spektrum von VIII zeigt neben einem Singulett bei 6.62τ ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$) ein Singulett bei 1.45τ (H-4, H-8) sowie das A_2B -System der drei Protonen des 5-Rings als Dublett bei 2.78τ (H-1, H-3) und Triplet bei 3.00τ (H-2) mit der Kopplungskonstanten $J = 4$ Hz. Das bandenarme IR-Spektrum von VIII (in CCl_4) enthält C=C- und C=N-Schwingungen bei 1580 und 1510 cm^{-1} .

VIII bildet ein stabiles Pikrat (Z.P. $>170^\circ$) und wird von verdünnten Mineralsäuren in reversibler Reaktion vermutlich an einem der beiden äquivalenten Stickstoffatome des 7-Rings protoniert. Das UV-Spektrum von VIII in $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ weist zwei Maxima bei $298 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.74$) und $437 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3.56$) auf. Das NMR-Spektrum von VIII in Trifluoressigsäure bietet keinen Hinweis auf eine Protonierung der Dimethylamino-Gruppe, sondern läßt auf einen schnellen Protonenaustausch zwischen den Ringstickstoffatomen schließen.

Gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agenzien verhält sich VIII ähnlich den 6-Amino-fulven-2-aldiminen (IX) (6). Acylierungsmittel bewirken eine

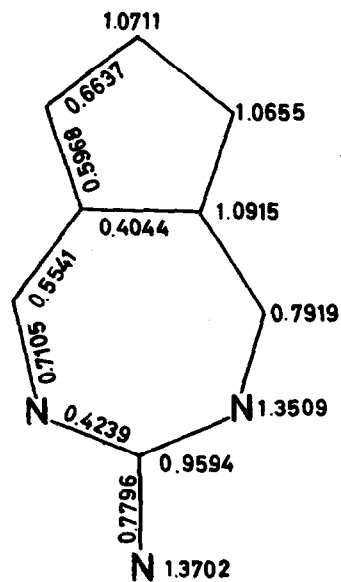
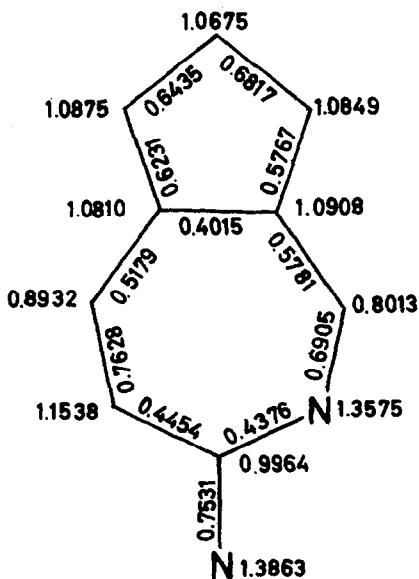
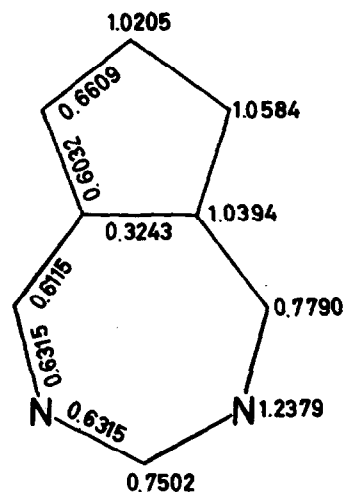
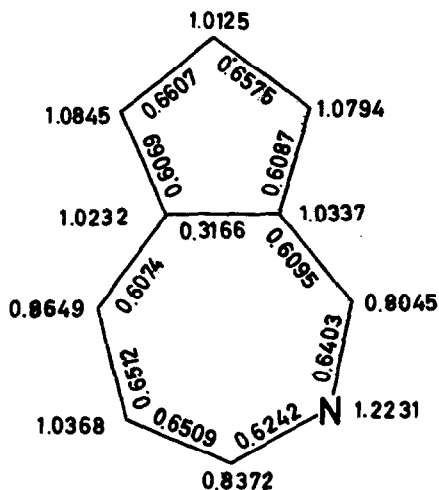


rasche Polymerisation von VIII; mit 2N Natronlauge in siedendem Methanol erfolgt Ringöffnung und Hydrolyse zum Natriumsalz des 6-Hydroxy-fulven-2-aldehyds (X) (73 %) (3), während VIII im Gegensatz zu IX in siedender wäßrig-methanolischer Lösung (1:6) beständig ist.

Das gegenüber V ($\mu: 3.70 \text{ D}$) (7) geringere Dipolmoment von VIII ($\mu: 2.19 \text{ D}$) lehrt, daß durch Einführung elektronegativer Heteroatome in den 7-Ring des

Azulens - die dem Elektronenzug des 5-Rings entgegenwirken - die Polarisierung des unsubstituierten Bicyclus verringert wird. Andererseits dürften die Dimethylamino-Gruppen in 6-Stellung von V sowie VIII eine starke Polarisierung der Ringsysteme im Sinne der Resonanzstrukturen Vb und VIIIb und damit eine Stabilisierung der Hetero-azulene bewirken.

SCF-Berechnungen von Aza-azulenen weisen auf eine durch relativ starke



Alternanz der Ladungsdichten bedingte geringere π -Elektronendelokalisierung in diesen Systemen, besonders in II, hin.

Für eine Beteiligung der Resonanzstrukturen Vb und VIIIb sprechen die hohen Werte für die Bindungsordnung der 4-5- und 7-8-Bindungen sowie der exocyclischen C-N-Bindung. In Einklang damit kommt auch der zentralen C₉-C₁₀-Bindung eine - im Vergleich zum unsubstituierten carbocyclischen Azulen - höhere Bindungsordnung zu.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa, Frankfurt(M), danken wir für Sachbeihilfen.

LITERATUR

1. K. Hafner und M. Kreuder, Angew. Chem. 73, 657 (1961).
K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. Internat. Edit. 2, 123 (1963).
 2. W. Jäkel, Diss. Technische Hochschule Darmstadt, 1967.
 3. K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß und C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678, 39 (1964).
 4. Von allen beschriebenen Verbindungen wurden befriedigende Analysenergebnisse erhalten.
 5. K. Hafner, H. Patzelt und H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 656, 24 (1962).
 6. U. Müller-Westerhoff, Diss. Technische Hochschule Darmstadt, 1967.
 7. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte in Benzol, die Berechnung der Dipolmomente nach der Methode von G. Hedestrand (Z. physik. Chem. 2, 428 (1929)).
-