

# WASSERSTOFF-ISOTOPENAUSTAUSCHREAKTIONEN NICHTBENZOIDER AROMATEN—III<sup>1</sup>

## AROMATIZITÄT BEI PSEUDOAZULENEN—V<sup>2</sup>

### REAKTIVITÄTSMESSUNGEN AM 2,3;5,6-DIBENZOXALEN UND AM N-METHYL-2,3;5,6-DIBENZAZALEN<sup>3</sup>

C. WEISS und D. SCHÖNFELD

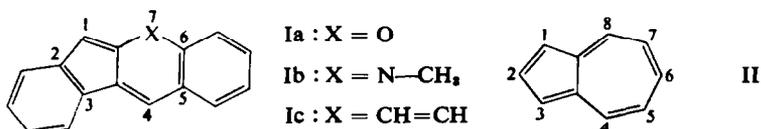
Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received 11 March 1966)

**Zusammenfassung**—2,3;5,6-Dibenzoxalen und N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalen werden mit Säuren in 1-Stellung deuteriert. Die in einer verdünnten Lösung von CH<sub>3</sub>COOD in CH<sub>3</sub>OD und Benzol gemessenen H-D-Austauschgeschwindigkeiten dieser Pseudoazulene sowie einiger Azulene folgen den von Borsdorf berechneten LCAO-MO-Reaktivitätsindizes.

**Abstract**—2,3;5,6-Dibenzoxalene and N-methyl-2,3;5,6-dibenzazalene are deuterated with acids in 1-position. The hydrogen exchange rates of these pseudoazulenes and of three azulenes in a mixture of CH<sub>3</sub>COOD, CH<sub>3</sub>OD and benzene have been found to fit the correlation with LCAO-MO reactivity indexes calculated by Borsdorf.

Im Zusammenhang mit den im hiesigen Institut von Borsdorf, Fischer und Schroth<sup>2,4-8</sup> durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen über die aromatischen Eigenschaften von Pseudoazulen<sup>9</sup> waren Kenntnisse über die relativen Reaktivitäten des 2,3;5,6-Dibenzoxalens Ia,<sup>10,11</sup> des N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalens Ib<sup>10,12</sup> und des Azulens II von Interesse.



Ia und Ib stellen iso- $\pi$ -elektronische Analoga des bisher unbekanntenen 2,3;5,6-Dibenzazulens Ic dar, sie sind ebenso wie das Azulen II elektrophilen Substitutionsreaktionen in 1-Stellung zugänglich und lösen sich wie dieses unter Salzbildung und Farbaufhellung in Mineralsäuren.<sup>11,12</sup> Die relativen

<sup>1</sup> 2. Mitteilung: C. Weiss, W. Engewald und H. Müller, *Tetrahedron* **22**, 825 (1966).

<sup>2</sup> 4. Mitteilung: R. Borsdorf, *J. prakt. Chem.*, im Druck.

<sup>3</sup> Teilweise vorgetragen auf der 4. Arbeitstagung über stabile Isotope in Leipzig, Oktober 1965.

<sup>4</sup> R. Borsdorf, W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 68 (1964).

<sup>5</sup> R. Borsdorf, *Z. Chem.* **4**, 422 (1964).

<sup>6</sup> R. Borsdorf, *Z. Chem.* **5**, 187 (1965).

<sup>7</sup> W. Schroth und G. Fischer, *Z. Chem.* **4**, 28 (1964).

<sup>8</sup> G. Fischer und W. Schroth, *Z. Chem.* **3**, 199 (1964).

<sup>9</sup> R. Mayer, *Angew. Chem.* **69**, 481 (1957).

<sup>10</sup> 2,3;5,6-Dibenzoxalen = Benz[b]indeno[1,2-c]pyran, N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalen = 5-Methyl-5H-indeno[2,1-b]chinolin.

<sup>11</sup> W. Treibs und W. Schroth, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 82 (1961).

<sup>12</sup> W. Treibs, W. Schroth, H. Lichtmann und G. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **642**, 97 (1961).

Basizitäten von Ia, Ib und einigen weiteren Pseudoazulenen wurden von Leaver, Smolicz und Stafford<sup>13</sup> aus den Werten der Hammettschen Säurefunktion  $H_0$  abgeschätzt, bei denen die scheinbaren Verteilungskoeffizienten dieser Verbindungen zwischen wässriger Schwefelsäure und Benzol gleich 1 sind. Die Autoren weisen jedoch ebenso wie Heilbronner<sup>14</sup> darauf hin, daß diese  $H_0$ -Werte nur dann als ein exaktes Basizitätsmaß gelten können, wenn die wahren Verteilungskoeffizienten der freien Basen annähernd gleich sind. Das ist aber wegen der unterschiedlichen Löslichkeit von Ia, Ib und II in organischen Lösungsmitteln sicher nicht der Fall.

Nach unseren Erfahrungen in der Reihe der substituierten Azulene<sup>1</sup> sollten quantitative Daten über die Reaktionsfähigkeit der Pseudoazulene gegenüber elektrophilen Angriffen durch die Messung der H-D-Austauschgeschwindigkeiten im sauren Medium zugänglich sein.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Orientierende Versuche ergaben, daß durch Ausschütteln der benzolischen Lösungen der Pseudoazulene mit 70%iger  $D_2SO_4$  (Ia) bzw. 10%iger  $D_3PO_4$  (Ib) und anschließende Zersetzung der gebildeten Addukte mit Deuteriumoxyd bzw. einer verdünnten Lösung von  $Na_2CO_3$  in  $D_2O$  jeweils ein Deuteriumatom in Ia und Ib eingeführt wird. Durch nachfolgende Vilsmeier-Formylierung (Ia, Ib), Nitrierung mit Tetranitromethan in Pyridin (Ia) oder Halogenierung mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff (Ia)<sup>15</sup> wurde das Deuterium wieder vollständig verdrängt. Der säurekatalysierte H-D-Austausch findet demnach ebenso wie andere elektrophile Substitutionsreaktionen und in Übereinstimmung mit den aus den Absorptionsspektren abgeleiteten Vorstellungen über die Struktur des Oxalenium- und des N-Methylindeochinoliniumkations<sup>11,12</sup> ausschließlich in 1-Stellung statt.

Der zeitliche Verlauf der H-D-Austauschreaktion in Ia, Ib und II mit einer etwa 0.05 n. Lösung von Essigsäure-[D] in gleichen Volumina Methanol-[D] und Benzol (das letztere diente zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches) bei 100° ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, daß in allen Verbindungen das Zeitgesetz erster Ordnung

$$kt = -2.3 \lg(1 - C/C_\infty) \quad (1)$$

recht genau eingehalten wird,<sup>16</sup> und daß die aus den Neigungswinkeln der Geraden hervorgehenden spezifischen (konzentrationsabhängigen) Austauschkonstanten  $k$  in der Reihenfolge  $II < Ia < Ib$  deutlich zunehmen. Bei leicht veränderter Säurekonzentration (aber bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen) wurden einige Austauschversuche auch am 2,3-Benzazulen III durchgeführt. Um die spezifischen Austauschkonstanten aller Verbindungen miteinander vergleichen zu können, wurden sie auf die bei jeweils gleicher Säurekonzentration am Grundazulen gemessenen Werte bezogen. Diese relativen Austauschgeschwindigkeiten  $k/k_0$  sind in Tabelle 1 den scheinbaren Basizitäten ( $H_0$ -Skala)<sup>13,18,19</sup> sowie den von Borsdorf<sup>2,8</sup> nach dem

<sup>13</sup> D. Leaver, J. Smolicz und W. H. Stafford, *J. Chem. Soc.* 740 (1962).

<sup>14</sup> E. Heilbronner in D. Ginsburg, *Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York (1959).

<sup>15</sup> Sämtliche Substitutionen nach Treibs und Schroth.<sup>11,12</sup>

<sup>16</sup>  $C$  und  $C_\infty$  bedeuten hier die Deuteriumkonzentration in Ia, Ib oder II nach der Reaktionszeit  $t$  bzw. bei erreichtem Gleichgewicht.<sup>17</sup>  $C_\infty$  wurde ohne Berücksichtigung von Isotopieeffekten aus dem D-Gehalt des  $CH_3OD$  berechnet.

<sup>17</sup> R. Otto in G. Hertz, *Lehrbuch der Kernphysik* Bd. 3; S. 215. B. G. Teubner, Leipzig (1962)

<sup>18</sup> Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber, *Helv. chim. Acta* 32, 574 (1949).

<sup>19</sup> Pl. A. Plattner, A. Fürst und W. Keller, *Helv. chim. Acta* 32, 2464 (1949).

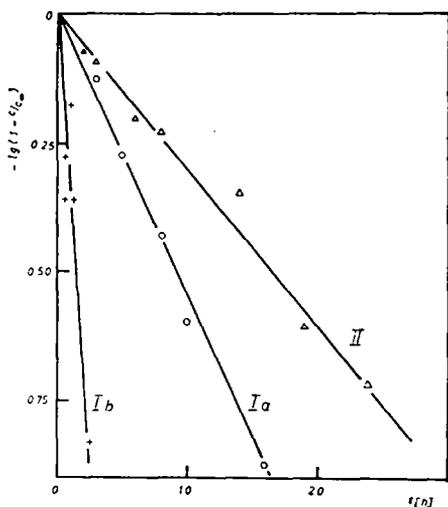


Abb. 1. Der zeitliche Verlauf der H-D-Austauschreaktion im Azulen ( $\Delta \Delta \Delta$ ), 2,3; 5,6-Dibenzoxalen ( $\circ \circ \circ$ ) und N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalen ( $++$ ).

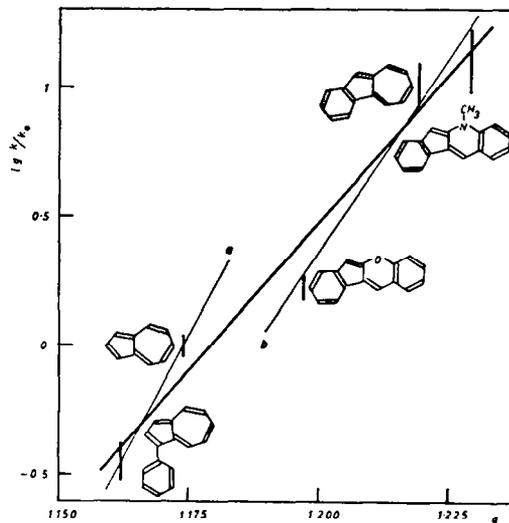


Abb. 2. Die Abhängigkeit der relativen H-D-Austauschgeschwindigkeit von der  $\pi$ -Elektronendichte in 1-Stellung.

LCAO-MO-Verfahren in Hückelscher Näherung berechneten  $\pi$ -Elektronendichten  $q$ , Atomlokalisierungsenergien  $A^+$  und Superdelokalisierbarkeiten  $S$  der 1-Stellung gegenübergestellt. Es ist offensichtlich, daß die Austauschgeschwindigkeiten im Gegensatz zu den  $H_0$ -Werten die HMO-Reaktivitätsprognosen zumindest qualitativ bestätigen. Darüber hinaus zeigt Abb. 2, in dem die relativen Reaktivitäten der Verbindungen Ia bis III sowie des in anderem Zusammenhang<sup>1,20</sup> untersuchten 3-Phenylazulens halblogarithmisch gegen die  $\pi$ -Elektronendichten in 1-Stellung aufgetragen sind, daß zwischen  $\lg k/k_0$  und  $q$  befriedigende Proportionalität herrscht. Das beweist auch der Korrelationskoeffizient  $r = 0.983$  der beiden Größen. Ähnliche logarithmisch-lineare Beziehungen bestehen zwischen den Austauschgeschwindigkeiten und den Atomlokalisierungsenergien ( $r = -0.945$ ) sowie den Superdelokalisierbarkeiten ( $r = 0.928$ ), wobei allerdings durch diese Reaktivitätsindizes

TABELLE 1. VERGLEICH DER EXPERIMENTELLEN DATEN MIT DEN HMO-REAKTIVITÄTSINDIZES

Verbindung	$k$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k/k_0$	Basizität [ $H_0(K=1)$ ]	$q$	$A^+$	$S$
II	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	1.0	-3.4†	1.174	1.924	1.634
Ia	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	1.7	-4.2‡	1.197	1.829	1.875
Ib	$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	13.0	+2.8‡	1.229	1.757	2.177
III	$(7.9 \pm 1.0) \times 10^{-5}$ *	10.5	-3.6†	1.219	1.702	2.408

\* Gemessen bei veränderter Säurekonzentration ( $k_0 = (7.5 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ ).

† System Toluol/Schwefelsäure.<sup>18,19</sup>

‡ System Benzol/Schwefelsäure.<sup>18</sup>

<sup>20</sup> M. Scholz, C. Weiss und W. Engewald, in Vorbereitung.

die Reihenfolge der relativen Reaktivitäten von Ib und III nicht richtig wiedergegeben wird. Da durch die HMO-Berechnungen weder die durch den Raum wirkenden Feldeffekte der Heteroatome noch eventuelle sterische Behinderungen durch die der 1-Stellung benachbarten Sechs- und Siebenringe erfaßt werden,<sup>21</sup> ist eine bessere Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Daten kaum zu erwarten.

Es ist denkbar, daß die verschiedenen Positionen in den Azulenen und Pseudoazulenen ebenso wie in der Reihe der benzoiden Aromaten je nach ihrer Lage und Umgebung im aromatischen Ringsystem in Klassen einzuteilen sind, innerhalb derer die HMO-theoretischen Voraussagen strengere Gültigkeit besitzen.<sup>22,23</sup> Bei der formalen Übernahme des bei benzoiden Aromaten angewandten Prinzips der Klasseneinteilung<sup>23</sup> würde die Korrelationsgerade in Abb. 2 in die beiden Teilgeraden a (Positionen vom "α-Naphtalintyp") und b (Positionen vom "meso-Anthracentyp") zerfallen. Da die Reaktivitätsindizes von der Wahl der Heteroatomparameter abhängig sind, kann auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse nicht entschieden werden, ob diese Klasseneinteilung vernünftig ist.

#### EXPERIMENTELLES

2,3;5,6-Dibenzoxalen-[1-D]. 2,3;5,6-Dibenzoxalen<sup>24</sup> (1 mMol) wurde in Benzol gelöst und mit 10 ml 70%iger D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Entfärbung geschüttelt. Die organische Phase wurde verworfen und das Addukt mit 30 ml D<sub>2</sub>O zersetzt. Es wurde in Benzol aufgenommen, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III, neutral) chromatographiert. 180 mg, Fp. 185°, n = 0.95 Atome D/Mol.

N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalen-[1-D]. Auf analoge Weise aus N-Methyl-2,3;5,6-dibenzazalen (1.5 mMol) und 50 ml 10% iger D<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Nach der Zersetzung des Säureadduktes mit einer Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in D<sub>2</sub>O wurde das Azalen aus Cyclohexan umkristallisiert, da bei der Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhebliche Deuteriumverluste auftraten. 290 mg, Fp. 130°, n = 0.91 Atome D/Mol.

Die kinetischen Austauschversuche. Die Azulene bzw. Pseudoazulene (0.5 mMol) wurden mit 1.25 ml einer etwa 0.1 n. Lösung von CH<sub>3</sub>COOD in CH<sub>3</sub>OD und 1.25 ml reinsten Benzols in Bombenrohren auf 100 ± 2° erhitzt. Sofort nach der Umsetzung wurden die Lösungsmittel bei 20° im Vakuum entfernt, Ia und II durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III, neutral), Ib durch Umkristallisation aus Cyclohexan und III durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Die D-Analyse erfolgte nach der Schwimmermethode.<sup>25</sup>

Unser Dank gilt Herrn Dr. W. Schroth für die Anregung zu dieser Untersuchung, Herrn Dr. R. Borsdorf für die Mitteilung der bisher nicht publizierten HMO-Daten und Frau A. Sonntag für experimentelle Mitarbeit. Dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. M. Mühlstädt, sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

<sup>21</sup> A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theorie for Organic Chemists*, S. 350. J. Wiley, New York (1961).

<sup>22</sup> C. Párkányi und R. Zahradnik, *Tetrahedron Letters* No. 27, 1897 (1963).

<sup>23</sup> J. Koutecký, R. Zahradnik und J. Cisek, *Trans. Farad. Soc.* **57**, 169 (1961).

<sup>24</sup> Für die freundliche Überlassung einer Probe 2,3;5,6-Dibenzoxalen danken wir Herrn Dr. G. Fischer.

<sup>25</sup> C. Weiss, *Tetrahedron* **22**, 145 (1966).