

Über den Stand der Forschung auf dem Gebiet der Azulene

Von Dr.-Ing. H. POMMER. Aus dem Institut für Organische Chemie der TH. Braunschweig

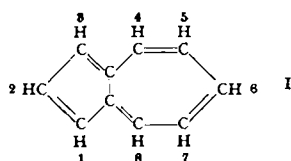
In den letzten 10 Jahren ist das Gebiet der Azulene, insbes. ihre Synthese, intensiv bearbeitet worden. Für diese Zeit wird daher ein soweit als möglich lückenloser Fortschrittsbericht über die bisher durchgeführten Synthesen und eine Diskussion der spektralen Gesetzmäßigkeiten vorgelegt.

Einteilung

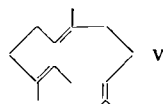
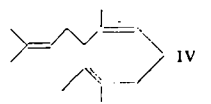
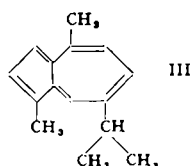
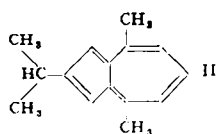
- | | |
|---|---|
| a) Einleitung | f) Azulene mit anelliertem Benzolring |
| b) Pharmakologisches | g) Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet |
| c) Synthesen mittels Ringerweiterungsreaktionen | h) im ultravioletten Gebiet |
| d) Totalsynthesen | i) im ultraroten Gebiet |
| e) Azulene mit funktionellen Gruppen | |

Vor 13 Jahren konnten A. St. Pfau und Pl. A. Plattner¹⁾ die Konstitution der Azulene endgültig aufklären. Bis dahin hatten die „blauen Öle“, die als Begleiter bzw. Dehydrierungsprodukte vieler ätherischer Öle immer wieder das Interesse der Chemiker und Pharmakologen weckten, allen Bemühungen getrotzt. Namhafte Forscher hatten mühevoll Vorarbeit geleistet, (Ruzicka u. Haagen-Smit²⁾, Melville³⁾, Kremers⁴⁾, W. Treibs⁵⁾), bis 1936 Ruzicka, Pfau und Plattner¹⁾ die richtige Konstitution fanden und durch Synthese erhärteten. Da der Abbau der Azulene keine definierten Produkte ergibt, führten die Forscher die Konstitutionsaufklärung über den stufenweisen Abbau des Guajols durch. Da sich durch Dehydrierung aus dem Guajol ein Azulen gewinnen läßt, konnten so Rückschlüsse gezogen werden. Durch ihre Untersuchungen kamen Pfau und Plattner zu dem Schluß, daß das Azulen-System bicyclisch sei und einen 7-Ring mit anelliertem 5-Ring enthalte. Den Beweis führten sie durch Synthese des Azulens selbst und des Vetivazulens. Letzteres erwies sich identisch mit der natürlichen Verbindung aus dem Vetiveröl. Damit war ein neuartiges, tiefgefärbtes, bicyclisches System mit ungewöhnlichen Eigenschaften entdeckt worden. Schon 1926 hatten Ruzicka und Rudolph⁶⁾ festgestellt: „Die Farbe der Azulene wird durch eine besondere, bisher unbekannte Gruppierungsart von 5 Kohlenstoff-Doppelbindungen (ohne aromatischen Ring) in einem bicyclischen Kohlenstoffgerüst bedingt, das mit manchen Sesquiterpenverbindungen in nahem Zusammenhang steht, wenn nicht mit ihm identisch ist“.

Das Azulen (I) hat keine aromatischen Eigenschaften. Man könnte es als cyclisches Polyen bezeichnen. Die Nomenklatur (I) ist in Anlehnung an das isomere Naphthalin gewählt worden.



Die natürlichen Azulene sind den Sesquiterpenen nahe verwandt, wie besonders Ruzicka und Mitarbeiter⁷⁾ feststellten. Alle natürlichen Azulen-Kohlenwasserstoffe besitzen auch deren Summenformel $C_{15}H_{10}$. Auch für Azulene dürfte die „Farnesol-Hypothese“ von Ruzicka zutreffen. So könnten z. B. die beiden bislang in ihrer Konstitution allein aufgeklärten natürlichen Azulene, das Vetiv-azulen (II) und das Guajazulen (III) durch Cyclisierung einer entsprechend geformten Terpenkette (IV und V) entstanden sein.



Die Struktur des pharmakologisch wichtigen Cham-azulens (aus dem Öl der *Chamomilla matricaria* L.) harrt, trotz intensivster Bearbeitung immer noch der Aufklärung. Mit wenigen Ausnahmen sind die Azulene in der Natur nicht als solche aufgefunden worden, sie entstehen vielmehr als sekundäre Produkte bei der Auf-

arbeitung ätherischer Öle. Entsprechend heißt das Azulen aus:

Guajol	Guaj-azulen
Vetivon (Vetiveröl)	Vetiv-azulen
Kamillenöl	Cham-azulen
Pyrethrumblüten (Pyrethrosin)	Pyreth-azulen ⁸⁾
Gurjunöl	Gurjun-azulen
	(= Guaj-azulen ¹⁾)
echtem Reizker (<i>Lactarius deliciosus</i> L.)	Lactar-azulen

Frei kommen Azulene in den Braunkohlenschwefelölen vor, sowie im synthetischen Cupren-Teer. Über ihre chemische Natur ist nichts bekannt²⁴⁾ (vgl. Reppe²⁵⁾).

Pharmakologische Bedeutung: Es konnte bewiesen werden, daß die entzündungswidrige Wirkung des Kamillen- und Schafgarbenöles auf den Gehalt an Cham-azulen zurückzuführen ist. Eine entsprechende Bestimmungsmethode des Cham-azulens wurde von Kaiser und Frey⁹⁾ ausgearbeitet. Inwieweit in den Kamillenblüten das Cham-azulen vorkommt, oder ob es erst bei der Bereitung des Öles aus einem sog. „Azulen-Bildner“ entsteht, konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Nach Kohlstaedt¹⁰⁾ scheint ein Teil des Cham-azulens in der Blüte präformiert zu sein, jedoch der größere Teil erst bei der Bereitung des Kamillenöles zu entstehen. Für die Art der Aufbereitung ist dies von größtem Interesse. Pharmakologische Prüfungen des Cham-azulens wurden von Heubner und Grabe¹¹⁾ sowie Albath¹²⁾ durchgeführt. Jaretski und Neuwald¹³⁾ konnten zeigen, daß die strahlenlose Kamille (*Chamomilla discoidea* L.) kein Azulen enthält und daher pharmakologisch unwirksam ist. Als Test diente die Senfölschmose am Kaninchen- und die Lichterytheme am Menschen-, Ratten- und Meerschweinchenauge. Heubner und Grabe¹¹⁾ fanden, daß auch Verd-azulen, ein grünes Azulen, das je nach Herkunft der Droge ein, in den Mengen wechselnder, Begleiter des Cham-azulens ist, entzündungswidrig wirkt. Nach Charlotte Pommer¹⁴⁾ hingegen sollen Verd-azulen, der Grundkörper der Azulene, und Vetiv-azulen pharmakologisch unwirksam sein. Jedoch scheint dieser Befund einer Nachprüfung zu bedürfen (vgl. ¹⁰⁾). In neuester Zeit beschreiben Arnold und Mitarbeiter¹⁵⁾ ein vom Cham-azulen verschiedenes Azulen, das dieses pharmakologisch übertreffen soll. Die Konstitution ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt.

Willstaedt und Zetterberg haben das Lactarviolon (s. u.), einen Aldehyd der Azulene-Reihe, auf seine Wirksamkeit gegenüber dem Tbc-Bacillus geprüft. Sie stellten eine Wirksamkeit in Konzentrationen von 0,3 Millimol/l Nährbodenflüssigkeit fest¹⁶⁾.

Es soll nun versucht werden, die Synthese-Arbeiten der letzten 10 Jahre möglichst lückenlos zusammenzufassen. Für die ältere Azulen-Literatur sei auf die zusammenfassenden Berichte von Semmler¹⁵⁾, Hüter¹⁶⁾ und Arnold¹⁷⁾ verwiesen.

Synthesen in der Azulen-Reihe

Seit Aufklärung der grundsätzlichen Konstitution sind eine große Anzahl synthetischer Azulene dargestellt worden. Außer gründlicher und systematischer Erforschung des Ring-Systems sollten alle mehr oder weniger Material, z. B. über spektrale Gesetzmäßigkeiten und zur Konstitutionsaufklärung und Synthese des Cham-azulens liefern. Dieses

¹⁾ Helv. chim. Acta 19, 858 [1936].

²⁾ Ebenda 14, 1104 [1931].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 55, 3288 [1933].

⁴⁾ Ebenda 45, 717 [1923].

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1751 [1935].

⁶⁾ Helv. chim. Acta 9, 120 [1926]; 14, 1104 [1931].

⁷⁾ L. Ruzicka: „Über Konstit. u. Zusammenhänge in der Sesquiterpen-Reihe“, Berlin 1928.

⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. 63, 3507 [1941].

⁹⁾ Dtsch. Apoth.-Ztg. 54, 882 [1939]; 53, 1385 [1938]; 57, 155 163, [1942].

¹⁰⁾ Pharmazie, 1, 218 [1946].

¹¹⁾ Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 171, 329 [1933].

¹²⁾ Ebenda 192, 383 [1939]; 193, 619 [1939].

¹³⁾ Arch. Pharmac. Ber. dtsch. pharmac. Ges. 277, 50 [1939].

¹⁴⁾ Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmacol. 199, 74 [1942].

¹⁵⁾ F. W. Semmler: „Ätherische Öle“, Leipzig 1906, 111. Bd., 260ff.

¹⁶⁾ Dtsch. Parfüm-Ztg. 28, 153 [1943].

¹⁷⁾ Diese Ztschr. 66, 7 [1943].

Ziel wurde noch nicht erreicht. Man kennt im wesentlichen zwei Wege zur Synthese. Die weitaus größte Zahl der Azulene wurde aus entsprechend alkylierten Indanen bzw. Indanonen durch Ringerweiterungsreaktionen dargestellt. Als sich herausstellte, daß so die Stellung der Substituenten nicht in allen Fällen eindeutig festgelegt werden konnte, versuchte man durch Totalsynthese des Ringsystems und nachfolgende Dehydrierung zum Ziel zu kommen.

Über Erkennung, Abscheidung und Reindarstellung.

1915 isolierte *Sherndal*⁴¹⁾ Azulene aus dem Gurjun- und dem Cubebenöl, indem er von der Eigenschaft der Azulene, sich in mäßig konzentrierten Mineralsäuren zu lösen, Gebrauch machte. Dabei gelingt es, die Azulene aus mit den Säuren nicht mischbaren Lösungsmitteln praktisch restlos zu extrahieren. Benutzt werden 50–60proz. wäßrige Schwefelsäure und 85proz. Phosphorsäure. Auch Ferrocyanwasserstoffsäure wurde verwandt⁴²⁾. Beim Verdünnen mit Wasser fallen die gereinigten Azulene aus und können normal isoliert werden. Diese Reaktion stellte eine außerordentlich fruchtbare Entdeckung dar. Jüngst haben *Plattner*, *Heilbronner* und *Weber*⁴³⁾ hierauf fußend eine Azulen-Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Danach handelt es sich hierbei nicht um eine einfache Lösung der Azulene in den Mineralsäuren, sondern um eine reversible Reaktion. So sehen z. B. mineralsaure Azulen-Lösungen meist fahlgelb aus, d. h. die für Azulene charakteristische tiefe Farbe ist vollkommen verschwunden. Es zeigte sich, daß in einem System aus Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel mit bekannter Menge Azulen durch Variierung der Säurekonzentration sich ein Gleichgewichtszustand erreichen ließ und daß der Verteilungskoeffizient weitgehend von der Zahl, der Stellung und der Art der Substituenten am Azulen-Kern abhängig ist. Da auch die Größe des Substituenten von Einfluß ist, gewinnt die Methode gegenüber den spektralen Betrachtungen an Bedeutung. Das Spektrum gibt keine Aufschlüsse über die Art (Größe) der Substituenten, sondern nur über ihre Stellung⁴⁴⁾.

Fast alle Azulene geben gut kristallisierte Additionsverbindungen mit Trinitrobenzol, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und Styphninsäure. Am besten eignen sich die Trinitrobenzolate zur Charakterisierung bzw. Reinigung. *Plattner* und *Pfau*¹⁸⁾ fanden, daß sich die Zerlegung dieser Additionsverbindungen am vorteilhaftesten chromatographisch mit Hilfe von Aluminiumoxyd (Aktivität nach *Brockmann* III–IV⁴⁴⁾) bewirken läßt. Das Azulen läuft glatt durch das Chromatogramm durch, während Trinitrobenzol oder Pikrinsäure haften bleiben.

Zu jeder bislang durchgeführten Azulen-Synthese** gehört als Endstufe eine Dehydrierung. Sie wird entweder mit 10–20proz. Palladiumkohle oder mit Schwefel durchgeführt. Selen hat sich wegen der zu hohen Dehydrierungstemperatur als ungünstig erwiesen. Schon bei ihren Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung hatten *Pfau* und *Plattner*¹⁾ festgestellt, daß sich die Azulene bei hohen Temperaturen in Naphthalin-Kohlenwasserstoffe umlagern. *Heilbronner*, *Plattner* und *Wieland*⁴⁵⁾ fanden mit Hilfe des UV-Spektrums, daß sich das Azulen bereits oberhalb 270° in Naphthalin umlagert. Durch 48-stündiges Erhitzen auf 330° konnte praktisch vollkommene Umlagerung erzielt werden.

¹⁸⁾ *Helv. chim. acta* 20, 224 [1937].

¹⁹⁾ *Ebenda* 9, 118 [1926].

²⁰⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 68, 333 [1935]; 69, 997 [1936]; *Atti X. Congr. int. Chim.*, Roma 3, 390 [1936].

²¹⁾ *Helv. chim. acta* 24, 483 [1941].

²²⁾ *Ebenda* 25, 590 [1942].

²³⁾ *Ebenda* 29, 1432 [1946].

²⁴⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 58, 2249 [1925].

²⁵⁾ *Helv. chim. acta* 23, 907 [1940].

²⁶⁾ *Ebenda* 29, 1604 [1946].

²⁷⁾ *Ebenda* 30, 689 [1947].

²⁸⁾ *Ebenda* 28, 1636 [1945]; 29, 740 [1946].

²⁹⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 76, 694 [1943].

³⁰⁾ *Helv. chim. acta* 25, 581 [1942].

³¹⁾ *Ebenda* 30, 1320 [1947].

³²⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 76, 1157 [1943].

³³⁾ *Helv. chim. acta* 28, 1647 [1945].

³⁴⁾ *Z. Naturforsch.* 1, 325 [1946].

³⁵⁾ *Helv. chim. Acta* 26, 905 [1943].

³⁶⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 80, 172 [1947].

³⁷⁾ *Ebenda* 74, 1522 [1941].

³⁸⁾ *Ebenda* 75, 1293 [1942].

³⁹⁾ *Helv. chim. Acta* 31, 501 [1948].

⁴⁰⁾ *Naturwiss.* 33, 371 [1946].

⁴¹⁾ *J. Amer. Chem. Soc.* 37, 167, 1537 [1915].

⁴²⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 60, 2459 [1937].

⁴³⁾ *Helv. chim. Acta* 32, 574 [1949].

⁴⁴⁾ *H. Brockmann*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 74, 73 [1941]; *H. Brockmann* u. *F. Volpes*, *ebenda* 80, 77 [1947].

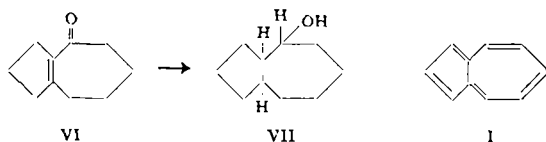
⁴⁵⁾ *Experientia* 3, 70 [1947].

⁴⁶⁾ Mit Ausnahme der Gewinnung von Azulen als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyclooctatetraen⁴⁶⁾.

Nr.	Bezeichnung	Fp. °C	Pikrat Fp. °C	Trinitrobenzolat Fp.	Lit.
1	Azulen	98,5–100		166,5–167,5	¹⁸⁾
2	Cham-azulen	Öl	115	132	^{19,20)}
3	Vetiv-azulen	32–33	122	151,5	¹⁾
4	S-Guaj-azulen	30,5	122,5–123	151–151,5	^{1,37)}
5	Lactar-azulen	Öl		122–123	²⁰⁾
6	Lactarviolin	53			²⁰⁾
7	Verd-azulen aus <i>Lactarius-deliciosus</i>	90			²⁰⁾
8	1-Methyl-azulen	Öl	134–135	160–161	²¹⁾
9	2-Methyl-azulen	47–48	130–131	140–141	²¹⁾
10	4-Methyl-azulen		144	177,5–178	¹⁾
11	5-Methyl-azulen	27	119	146	⁶⁰⁾
12	6-Methyl-azulen	83	125	140–141	²³⁾
13	1,2-Dimethyl-azulen ..	58–59	129–130	166–167	²¹⁾
14	1,3-Dimethyl-azulen ..	54	134–136	164–166	³¹⁾
15	1,4-Dimethyl-azulen ...	Öl	142–143	177–178	²⁵⁾
16	4,8-Dimethyl-azulen ..	69–70	157–158	179–180	²¹⁾
17	2-Phenyl-azulen	230			²⁸⁾
18	2-Isopropyl-azulen	31		113–114	²⁷⁾
19	2-Äthyl-azulen	44	110–111	106	²⁸⁾
20	2-n-Propyl-azulen	Öl		118–119	²⁸⁾
21	1,3,7-Trimethyl-azulen			166	²⁹⁾
22	1,4,7-Trimethyl-azulen			177–178	³⁰⁾
23	1,2,3-Trimethyl-azulen		160	181–182	³¹⁾
24	1,6,8-Trimethyl-azulen	Öl		163–164	³²⁾
25	1,3,4,8-Tetramethyl-azulen	88–89		194	³³⁾
26	1,4-Dimethyl-7-iso-propylazulen		112–113	131–132	³⁴⁾
27	3,7-Dimethyl-1-iso-propylazulen ?			147,5	^{29)*)}
28	4,8-Dimethyl-6-iso-propylazulen	39	145	173–173,5	³⁵⁾
29	4,8-Dimethyl-6-isopropenyl-azulen	70–71		132	³⁵⁾
30	5(7)-Methyl-1-isopropyl-azulen			149–150	³⁶⁾
31	6-Methyl-1-isopropyl-azulen			98–98,5	³⁶⁾
32	2-Äthyl-4-methyl-azulen			112	³⁷⁾
33	4,8-Dimethyl-2-äthyl-azulen		118–119		³⁷⁾
34	4,7-(4,6?)Dimethyl-1-isopropyl-azulen		117–118		³⁸⁾
35	1,2-Benz-azulen	176	110	155	³⁹⁾
36	4,8-Dimethyl-6 (oxy-iso-propyl)-azulen	54		170	³⁵⁾
37	2-Äthyl-4-methyl-8-methoxy-azulen				³⁷⁾
38	2-Äthyl-6-azulen-carbonsäure-äthylester ...			71	³⁷⁾
39	4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure	265		215	⁵⁵⁾
40	4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäureäthylester	60,5	82–83	92	⁵⁵⁾
41	4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure-methylester	66,5	103	127–128	⁵⁵⁾
42	1,2,3-Trimethyl-6-azulen-carbonsäure	245			³¹⁾
43	1,2-Benz-azulen-carbonsäure				⁴⁰⁾
44	1,2-Benz-azulen-carbonsäure-äthylester	172			⁴⁰⁾
45	1-Iso-propyl-azulen ...			114–115	³⁸⁾
46	4-Äthyl-azulen		128,5	147,5	¹⁾
47	4-Phenyl-azulen		80–81	86–87	¹⁾
48	2-Isopropyl-4,8-dimethyl-6-azulen-carbonsäure-äthyl-ester ...				³⁷⁾
49	4,6-Dimethyl-azulen ...			143	⁸⁶⁾

Tabelle 1. Tabelle über einige wichtige natürliche – und über alle synthetisch dargestellten Azulene
*) Anmerk. b. d. Korr.: Wie *Pl. A. Plattner* u. Mitarbb. kürzlich berichteten, ist dieses Azulen ein außerordentlich schwierig aufzutrennendes Gemisch von Guajazulen und wahrscheinlich 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-azulen (*Helv. chim. Acta* 32, 2137, 2452 [1949]).

Den Grundkörper der Azulene (I) erhielten *Pfau* und *Plattner*¹⁸⁾ aus dem erstmals von *Hückel* und *Schnitzspahn*⁴⁶⁾ hergestellten Cyclopenteno-cycloheptanon (VI), das sie katalytisch hydrierten und die Carbonyl-Gruppe nach *Bouveault-Blanc* in den Alkohol (VII) überführten. Nachfolgende Dehydrierung und Wasserabspaltung in einer Reaktion führte zu (I).

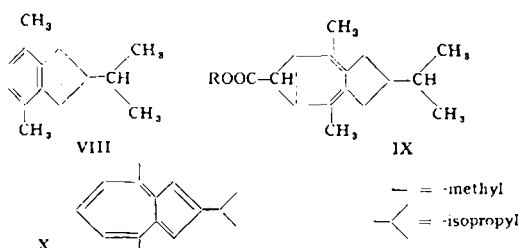


Das durch Hydrierung von VI erhältliche Cyclopentano-cycloheptanon wurde nach Umsatz mit Alkyl-magnesium-halogeniden von den gleichen Autoren zur Darstellung einer Reihe von 4-substituierten Azulenen benutzt.

Nach dieser Methode wurden dargestellt:

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1) Azulen ¹⁸⁾ | 3) 4-Äthyl-azulen ¹⁾ |
| 2) 4-Phenyl-azulen ¹⁾ | 4) 4-Methyl-azulen ¹⁾ |

Sie waren die ersten Azulen-Synthesen. Fast zu gleicher Zeit beschrieben *Pfau* und *Plattner*⁴⁷⁾ die Synthese des Vetivazulens, mit welcher sie ihre angenommene Konstitutionsformel bewiesen. Als Ausgangsprodukt benutzten sie 2-Isopropyl-4,7-dimethyl-indan (VIII) und erweiterten nach der Methode von *Buchner*⁴⁸⁾ den aromatischen 6-Ring zum 7-Ring mit Diazoessigester (über IX). Nach Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung erhielten sie das Vetivazulen (X), das sich mit dem natürlichen Azulen identisch zeigte.



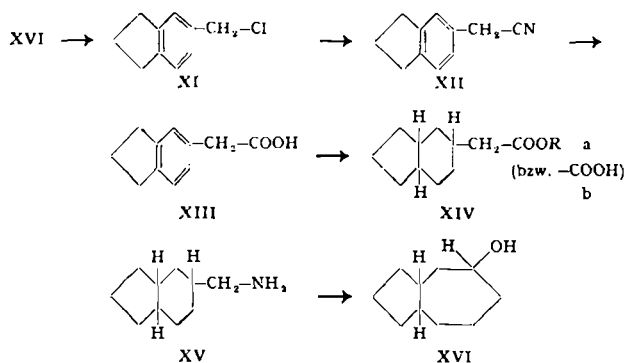
Eine große Zahl Azulene wurden so hergestellt. Im einzelnen wurden mit dieser Methode dargestellt:

- | | |
|---|--|
| 1) Azulen ³⁷⁾ | 15) (7?-Methyl-1-Isopropyl-azulen ³⁶⁾ |
| 2) Vetiv-azulen (2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen ⁴⁷⁾) | 16) 1,2,3-Trimethyl-azulen ³¹⁾ |
| 3) 1-Methyl-azulen ²¹⁾ | 17) 1,3,7-Trimethyl-azulen ²⁹⁾ |
| 4) 2-Methyl-azulen ²¹⁾ | 18) 1,6,8-Trimethyl-azulen ³²⁾ |
| 5) 2-Äthyl-azulen ²⁸⁾ | 19) 1-Isopropyl-4,7-dimethyl-azulen ³⁸⁾ |
| 6) 2-Isopropyl-azulen ²⁷⁾ | 20) 2-Äthyl-4,8-dimethyl-azulen ³⁷⁾ |
| 7) 2-Phenyl-azulen ²⁶⁾ | 21) 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen ³⁴⁾ |
| 8) 5-Methyl-azulen ²²⁾ | 22) 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen ³⁵⁾ |
| 9) 1,2-Dimethyl-azulen ²¹⁾ | 23) 1,3,4,8-Tetra-methyl-azulen ³³⁾ |
| 10) 1,3-Dimethyl-azulen ²⁴⁾ | 24) 2-Äthyl-4-methyl-8-methoxy-azulen ³⁷⁾ |
| 11) 1,4-Dimethyl-azulen ²⁵⁾ | |
| 12) 4,8-Dimethyl-azulen ²¹⁾ | |
| 13) 6-Methyl-1-isopropyl-azulen ³⁶⁾ | |
| 14) 2-Äthyl-4-methyl-azulen ³⁷⁾ | |

(Nach dieser Methode dargestellte Azulen-carbonsäuren s. unten).

Eine andere Ringerweiterungsmethode führte *Arnold*⁴⁹⁾ in die Azulen-Chemie ein. Er benutzte die Methode von *Demjanow*⁵⁰⁾, aus primären cyclischen Aminen mit Hilfe von salpetriger Säure ringerweiterte Alkohole darzustellen.

Als Ausgangsmaterial benutzte *Arnold* Indan, welches einer Chlor-methylierung unterworfen wurde. Das so gewonnene 5-Chlor-methyl-indan (XI) setzte er mit Kaliumcyanid zum Nitril der Indanyl-5-essigsäure (XII) um und erhielt nach Verseifung die 5-Indanyl-essigsäure



(XIII). Nach Veresterung wurde diese perhydriert (XIV), wieder verseift und die so erhaltene Hexa-hydro-indanyl-5-essigsäure (XIVb) einem Azidabbau unterworfen und so in das Hexahydro-5-aminomethyl-indan (XV) umgewandelt. Nach Behandlung mit salpetriger Säure lieferte dieses primäre Amin den ringerweiterten Alkohol, das Cyclopentano-cycloheptanol (XVI).

Mit dem so erhaltenen Cyclopentano-cycloheptanol (XVI) wurde entweder direkt eine Dehydrierung vorgenommen und der Grundkörper der Azulene erhalten oder er wurde zum Keton oxydiert und nach Umsatz mit einer Alkyl-magnesium-halogenid-Lösung dehydriert.

Nach dieser Methode wurden hergestellt: Azulen⁶¹⁾ und 5-Methyl-azulen⁵⁰⁾.

Wie schon früher z. B. von *Ruzicka* und *Brugger*⁶²⁾ beschrieben, kann indes die Ringerweiterung nach zwei Richtungen verlaufen und so wäre theoretisch die Bildung zweier verschiedener Azulene, des 5-Methyl-(XVII) und des 6-Methyl-azulens (XVIII) denkbar.

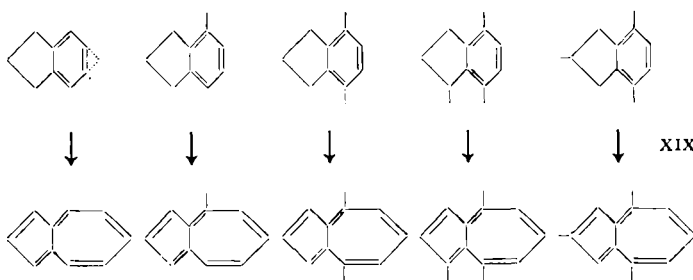


*Arnold*⁵⁰⁾ erhielt auch nach der Oxydation des Cyclopentano-cycloheptanols (XVI) zum Keton zwei Semicarbazone mit einem Fp. von 183° und 163°; jedoch führte die Darstellung des Methylazulens aus beiden Verbindungen zum gleichen Azulen. Er nahm daher an, daß sich das Cyclopentano-cycloheptanon nicht durch die Stellung der Carbonyl-Gruppe unterschied, sondern daß die Verschiedenheit der Semicarbazone auf einer cis-trans-Isomerie beruhe. Eine solche war von *Hückel* und *Schnitzspahn*⁴⁶⁾ bereits an ähnlich gebauten Verbindungen festgestellt worden.

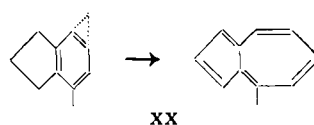
*Plattner*⁵³⁾ zeigte später, daß sich das Semicarbazone vom Fp. 163° durch fortgesetztes Umkrystallisieren weiter auftrennen ließ. Er erhielt so zwei Produkte vom Fp. 183° (bzw. 203°, der Schmelzpunkt ist stark von der Art des Erhitzens abhängig⁵⁴⁾) und vom Fp. 151°. Letzteres entspricht dem trans-Keton, wie ein Vergleich mit reinem trans-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3) zeigte. Das reine cis-Bicyclo-(0,3,5)-decanon-(3)-Semicarbazone schmilzt nach *Plattner*⁵³⁾ bei 203°. Damit wurde die Ansicht von *Arnold* grundsätzlich auch von *Plattner* und Mitarbeitern bestätigt.

Dem aus beiden Ketonen (cis und trans) resultierenden Azulen gab *Arnold* unter starkem Vorbehalt die Konstitution eines 6-Methyl-azulens. Später stellte es sich jedoch heraus, daß er 5-Methyl-azulen, das wahrscheinlich mit 6-Methyl-azulen verunreinigt war, gehabt hatte. (*Plattner*, *Heilbronner* und *Fürst*⁵⁴⁾).

Wie *Plattner* und *Roninger*⁵⁵⁾ sowie *Arnold*⁴⁹⁾ fanden, verläuft die Ringerweiterung von Indanen mit Diazoessigester nicht in allen Fällen einheitlich. Nach den Erfahrungen von *Buchner* und Mitarbeitern⁴⁸⁾ ist die Anlagerung von Diazoessigester an substituierte Benzole an den Kohlenstoffatomen begünstigt, die keinen Substituenten tragen. Daraus folgt, daß bei allen Indanen, die entweder am Benzol-Ring überhaupt nicht oder in 4- und 7-Stellung substituiert sind, einheitliche Ringerweiterungsprodukte zu erwarten sind (XIX).



Auch bei Annahme einer anderen *Kekulé*-Struktur (XX), entgegen der Annahme von *Mills* und *Nixon* (s. u.), erhält man einheitliche Produkte, z. B.



Die Konstitution des Ringerweiterungsproduktes ist jedoch dann unklar, wenn Indane als Ausgangsmaterial dienen, die in 5- oder 6-Stellung substituiert sind. Bei in 5-Stellung substituierten Indanen (XXI) kann in der Endstufe der mit R bezeichnete Rest entweder am C-Atom 5 (XXII) oder 6 (XXIII) stehen.

⁴⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 505, 274 [1933].

⁴⁷⁾ Helv. chim. Acta 21, 202 [1938].

⁴⁸⁾ Bräun u. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 982 [1901]; Buchner, Liebigs Ann. Chem. 377, 259 [1910].

⁴⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 777 [1943].

⁵⁰⁾ J. Russ. phys. chem. Ges. 35, 26 [1903]; Chem. Zbl. 1903, I, 828, 1904, I, 1214.

⁵¹⁾ Unveröffentlicht.

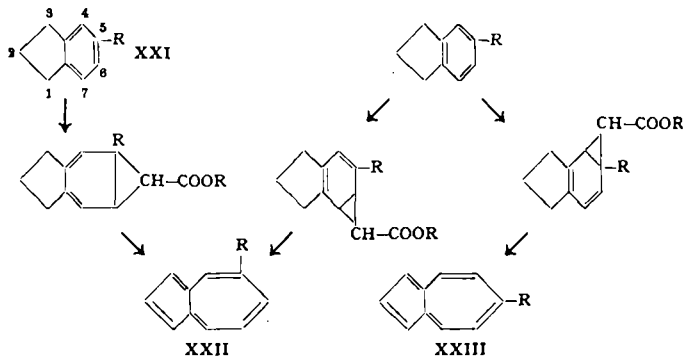
⁵²⁾ Helv. chim. Acta 9, 399 [1926].

⁵³⁾ Ebenda 30, 1091 [1947].

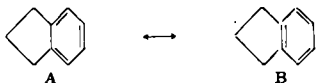
⁵⁴⁾ Ebenda 30, 1100 [1947].

⁵⁵⁾ Ebenda 25, 1077 [1942].

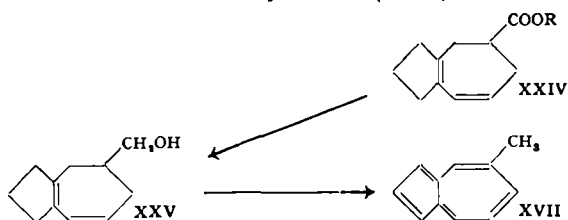
Indane mit Substituenten in 6-Stellung liefern entsprechend ein Endprodukt, das am C-Atom 6 oder 7 substituiert ist. Bei diesen



Reaktionen ist es wesentlich, welche der beiden mesomeren Grenzformen des substituierten Indans mit dem Diazoessigester reagiert.

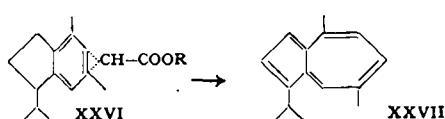


Nach Mills und Nixon⁵⁶⁾ soll bei Indanen Form A begünstigt sein. Dieser Befund ist jedoch einmal mit neueren quantenmechanischen Berechnungen von Lemard-Johns und Coulson⁵⁷⁾ nicht zu vereinbaren und zum anderen geht aus Untersuchungen von Arnold^{58, 59)} hervor, daß beide Grenzformen des Indans mit Diazoessigester in Reaktion treten können. So erhielt Arnold bei Versuchen, das 6-Methyl-azulen darzustellen, 5-Methyl-azulen. Er benutzte das „methylierende“ Diazoessigesterverfahren⁵⁸⁾. Wie üblich wurde der Diazoessigester an Indan angelagert und die entstandene Carbäthoxy-Verbindung (XXIV) nach Bouveault-Blanc reduziert. Der entstandene Alkohol (XXV) wurde dehydriert und lieferte 5-Methyl-azulen (XVII).

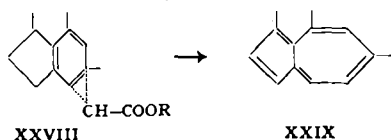


Es ist bemerkenswert, daß auch das unsubstituierte Indan in einer Kekulé-Form reagiert hat, die nach Mills und Nixon nicht reaktionsbegünstigt ist.

Wagner-Jauregg, Arnold und Hüter³⁸⁾ erhielten aus dem 1-Isopropyl-4,6-dimethyl-indan (XXVI) das 1-Isopropyl-4,7-dimethyl-azulen (XXVII) (vgl. a. Plattner und Roniger³⁵⁾).



Aus dem 1,5,7-Trimethyl-indan (XXVIII) hingegen wurde das 1,6,8-Trimethyl-azulen erhalten (XXIX). (Wagner-Jauregg, Friess, Hippchen und Prier³²⁾).

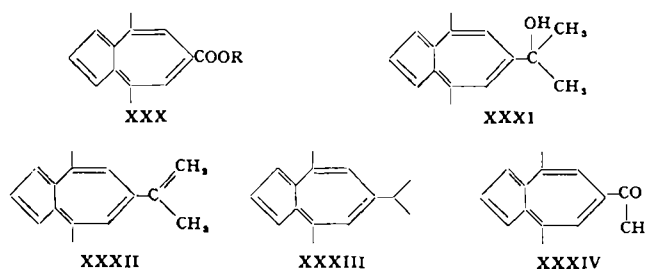


Für beide Synthesen wurde also ein Indan benutzt, das die Substituenten am Benzol-Ring gleichartig trug. Nach Wagner-Jauregg³²⁾ „wirkt demnach die Stellung und vielleicht auch die Natur (Größe) von Substituenten im hydrierten 5-Ring des Indan-Skeletts reaktionslenkend“. Möglicherweise hat auch hier das substituierte Indan in einer anderen Kekulé-Struktur reagiert. Allerdings dürfte das vorliegende Material noch nicht ausreichen, um allgemein gültige Regeln abzuleiten. Jedoch muß die Hypothese von Mills und Nixon als widerlegt gelten (vgl. W. Treibs⁵⁹⁾).

Besonders 6-alkylierte Azulene ließen sich nach dem normalen Diazoessigester-Verfahren nicht darstellen. Aber auch in 5-Stellung alkylierte Azulene waren nach dieser Methode nicht rein zu erhalten. So konnten Plattner, Heilbronner und Fürst⁶⁴⁾ durch spektroskopische Prüfung aller bekannten 5-Methyl-azulen-Präparate feststellen, daß alle durch Ringerweiterungsreaktionen dargestellten nicht rein waren. Außer der Möglichkeit, der Bildung von 6-Methyl-azulen durch nicht eindeutige Ringerweiterung zeigte es sich bei diesem Präparat, daß auch das teilweise als Ausgangsmaterial benutzte 5-Chlor-methyl-indan⁶³⁾ nicht ganz frei von 4-Chlormethyl-indan zu erhalten war. Somit traten bei allen Präparaten Gemische von 5-Methyl-azulen mit 6- bzw. 4-Methyl-azulen auf. Erst Sorm⁶⁰⁾ konnte völlig reines 5-Methyl-azulen eindeutig darstellen (s. u.).

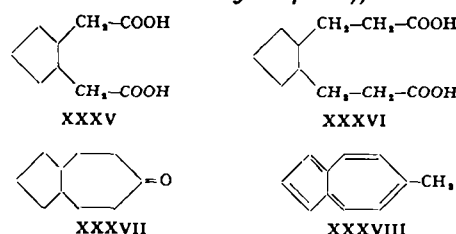
Grundsätzlich ähnlich wie Arnold⁵⁸⁾ in seinem „methylierenden“ Diazoessigesterverfahren arbeiteten Plattner und Roniger³⁵⁾.

Mit dem Diazoessigester-Verfahren stellten sie den 4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäureester (XXX) aus dem 4,7-Dimethyl-indan dar (s. u.). Hier verläuft die Anlagerung von Diazoessigester eindeutig. Durch Umsatz des Esters mit Äthyl-magnesium-bromid nach Grignard erhielten sie einen tertiären Azulenalkohol (XXXI), der leicht Wasser abspaltet (XXXII). Partielle Hydrierung der neu entstandenen extracyclischen Doppelbindung ergab 4,8-Dimethyl-6-iso-propyl-azulen (XXXIII). Als Nebenprodukt konnte unreines 4,8-Dimethyl-6-acetyl-azulen (XXXIV) erhalten werden.



Auch die Ringerweiterung entsprechender cyclischer Ketone mit Hilfe von Diazomethan ist versucht worden. Nach Coats und Cook⁶¹⁾ sowie Plattner und Mitarbeiter⁶²⁾ sind die Ergebnisse dieser Ringerweiterungsmethode nicht ermutigend.

Besonders für die Darstellung von 5- und 6-alkylierten Azulenen mußten neue und eindeutige Synthesen gefunden werden. Da allen Ringerweiterungsmethoden die diskutierten Mängel anhaften, konnten nur solche Synthesen in Frage kommen, die eindeutig das Grundskelett des gesuchten Azulens aufbauten. Plattner und Mitarbeiter²³⁾ fanden einen recht interessanten Weg zur Darstellung von 6-alkylierten Azulenen¹⁾ (vgl. a. Cook und Mitarb.⁶²⁾). (Einen im wesentlichen analogen Weg beschrieben auch F. Šorm und J. Fajkos⁶³⁾).



cis-Cyclopentan-1,2-di-essigsäure (XXXV) wurde nach Linstead und Meade⁶⁴⁾ aus Cyclopentan-1-carbonsäureester-(2) (XXXIX) durch Kondensation mit Cyanessigester dargestellt. Nach Arndt und Eistert⁶⁵⁾ wurden die Ketten mit Diazomethan über die Diazoketone verlängert (XXXVI). Der Ringschluß zum Keton XXXVII gelang glatt durch Pyrolyse der Thorium- oder besser der Cer-salze. Das so dargestellte 6-Methyl-azulen (XXXVIII) muß als rein gelten.

Mit einer sehr ähnlich verlaufenden Synthese stellten Šorm, Šormová und Šedivý⁶⁶⁾ 4,6-Dimethyl-azulen (XLVII) dar.

Als Ausgangsmaterial verwandten sie ebenfalls den Cyclopentan-1-carbonsäureester-(2) (XXXIX), der mit α -Brom-propionsäure-ester (XL) zum Cyclopentan-1- α -methyl-essigsäure-2-carbonsäure-2-diester (XLI) umgesetzt wurde. Der Diester wurde verseift, decarboxyliert und erneut verestert (XLII). Nach Kondensation mit Cyanessigester entstand XLIII. Die Doppelbindung wurde hydriert und nach Verseifung und Decarboxylierung die Cyclopentan-1- α -methyl-2-diessigsäure (XLIV) erhalten, die dann analog nach Arndt und Eistert umgesetzt wurde (XLV).

⁵⁹⁾ Chemicky Obzor 21, 23 [1946]; Chem. Abstr. 42, 555 [1948].

⁶⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1942, 559.

⁶¹⁾ Ebenda 1948, 164.

⁶²⁾ Chemicky Obzor 19, 181 [1944].

⁶³⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 935.

⁶⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 200 [1935]; 69, 1805 [1936].

⁵⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1930, 2510.

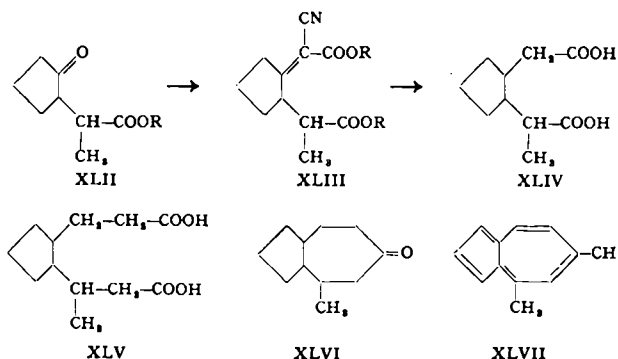
⁵⁷⁾ Trans. Faraday Soc. 75, 801 [1939]; Chem. Zbl. 1939, II, 3259.

⁵⁸⁾ Chem. Ber. 80, 123 [1947].

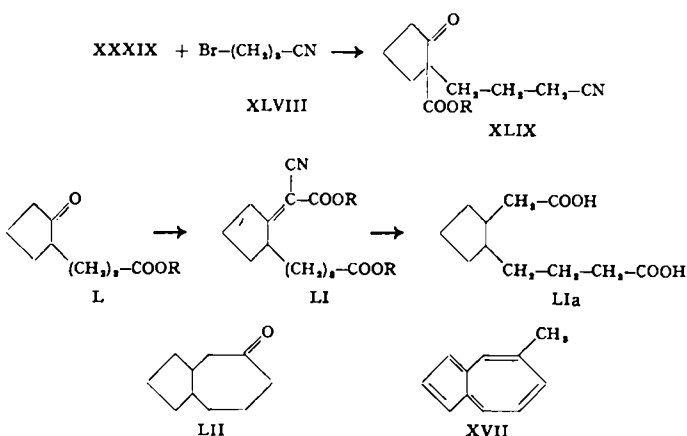
⁵⁹⁾ Diese Ztschr. 69, 244 [1947].

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cyclobutane ring} \\ | \\ \text{COOR} \end{array} + \begin{array}{c} \text{Br}-\text{CH}-\text{COOR} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cyclobutane ring} \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOR} \\ | \\ \text{COOR} \end{array}$$

XXXIX
XL
XLI



Cyclopentanon-1-carbonsäureester-(2) (XXXIX) wurde wie üblich mit γ -Brom-butyronitril (XLVIII) zu XLIX umgesetzt. Nach Verseifung, Decarboxylierung und erneuter Veresterung (L) konnte dann mit Cyanessigester kondensiert werden (LI), Nach Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung resultierte die Cyclopentan-1-essigsäure-2-buttersäure (LIa). Pyrolytisch wurde daraus das Cyclopentano-cycloheptanon-(2) gewonnen (LII). Einführung von Methyl nach Grignard und Dehydrierung gab das 5-Methyl-azulen (XVII).



The reaction scheme illustrates the synthesis of 1-methyl-2-naphthol (LVIII) from cyclohexanone (LIII) and diethyl malonate (LIV).

LIII (Cyclohexanone) reacts with LIV (Diethyl malonate) to form LV (2-(1-ethoxycarbonyl-2-methyl-2-oxoethyl)cyclohexanone).

LV is then cyclized to form LVI (2-(1-ethoxycarbonyl-2-methyl-2-oxoethyl)-2-cyclohexenone).

LVI is further cyclized to form LVII (2-(1-ethoxycarbonyl-2-methyl-2-oxoethyl)-2-cyclohexenone).

LVII is finally cyclized to form LVIII (1-methyl-2-naphthol).

Durch Kondensation von Bromessigester mit dem Cycloheptanon-carbonsäureester (LIX) unter Verwendung von Natriumalkoholat in Alkohol als Kondensationsmittel wurde der Cycloheptanon-2-carbonsäure-1-essigsäure-1-diäthylester (LX) dargestellt. Nach der üblichen Verseifung, Decarboxylierung und erneuter Veresterung resultierte der Cycloheptanon-1-essigester-(2) (LXI). Dieser wurde nach *Reformatsky* mit Bromessigester umgesetzt. Dabei entsteht neben dem gesuchten Diester (LXII) als Hauptprodukt der Lactonester (LXIII). Er konnte jedoch durch alkalische Verseifung in den ungesättigten Diester (LXII)

Chemical structures of compounds LXI, LXII, LXIII, LXIV, and LXV are shown below:

LXI: A cyclohexane ring with a ketone group (=O) and a $\text{CH}_2\text{-COOH}$ group attached to the same carbon atom.

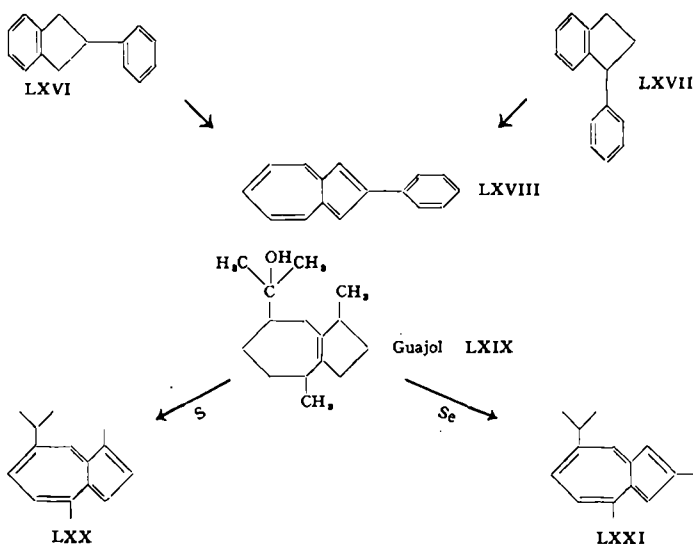
LXII: A cyclohexane ring with a ketone group (=O) and a $\text{CH}_2\text{-COOH}$ group attached to the same carbon atom, and a CH=COOH group attached to the adjacent carbon atom.

LXIII: A bicyclic structure consisting of a cyclohexane ring fused to a five-membered ring containing an oxygen atom. The five-membered ring has a ketone group (=O) and a $\text{CH}_2\text{-COOH}$ group attached to the same carbon atom.

LXIV: A cyclohexane ring with a ketone group (=O) and a $\text{CH}_2\text{-COOH}$ group attached to the same carbon atom, and a CH=COOH group attached to the adjacent carbon atom.

LXV: A bicyclic structure consisting of a cyclohexane ring fused to a five-membered ring containing a ketone group (=O).

Das 2-Phenylazulen (LXVIII) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als es nicht möglich war, Additionsverbindungen mit Trinitrobenzol oder Pikrinsäure zu erhalten. Außerdem konnten *Plattner* und Mitarb.²⁶⁾ bei Versuchen, das 1-Phenylazulen zu synthetisieren, eine interessante Wanderung des Phenyl-Kernes beobachten. Sie erhielten sowohl aus dem 1-Phenylindan (LXVII) als auch aus dem 2-Phenylindan (LXVI) als Endprodukt 2-Phenylazulen (LXVIII). Eine ähnliche Wanderung der Seitenkette dürfte auch bei der Dehydrierung des Guajols vorliegen (LXIX). Bei tiefen Dehydrierungstemperaturen erhält man mit Schwefel das S-Guaj-azulen (LXX) und mit Selen bei höherer Temperatur das Se-Guaj-azulen (LXXI), die sich wahrscheinlich in ähnlicher Weise voneinander unterscheiden²⁶⁾:



1939 konnten *Criegee* und *Walther*⁷²⁾ bei Versuchen das immer noch unbekannte Cyclo-dekapentaen durch Dehydrierung von Cyclodekadien darzustellen, Azulen als Nebenprodukt isolieren.

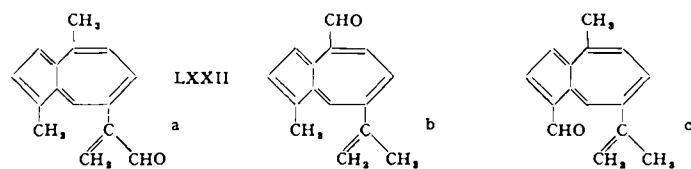
¹⁰) Helv. chim. Acta 29, 730 [1946].

⁷³⁾ Dissert. W. Walther, TH. Karlsruhe 1939.

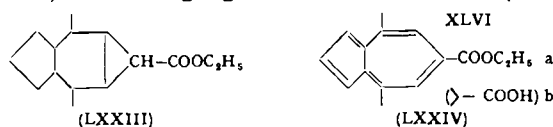
Genaue Röntgenkristall-Strukturuntersuchungen am Azulen wurden 1937 von *Misch* und *van der Wyk*⁷³⁾ und 1948 von *Günthard*, *Plattner* und *Brandenberger* durchgeführt⁷⁴⁾. Danach kristallisiert Azulen monoklin.

Azulene mit funktionellen Gruppen

Azulene, die funktionelle Gruppen tragen, sind nur wenige bekannt geworden. Natürlich vorkommend finden wir einen Aldehyd der Azulen-Reihe als Farbstoff im echten Reizker, das Lactarviolin. Seine Konstitution ist noch nicht endgültig geklärt. Das Laktarviolin (LXXII) wurde erstmals von *Willstaedt*⁷⁵⁾ isoliert. Wie *Karrer*, *Ruckstuhl* und *Zbinden*⁷⁶⁾ sowie *Plattner* und *Heilbronner*⁷⁶⁾ fanden, trägt das Lactarviolin außer einer Aldehyd-Gruppe eine extra-cyclische Doppelbindung. Nach *Plattner* und *Heilbronner* werden folgende Konstitutionen diskutiert:



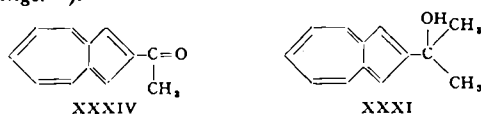
Synthetisch sind Aldehyde der Azulen-Reihe bislang nicht dargestellt worden. Dagegen konnten eine Reihe von Azulen-carbonsäuren synthetisiert werden. Sie wurden ausnahmslos mit der Diazoessigester-Methode dargestellt. So gelang es *Plattner* und *Roninger*³⁹⁾ die 4,8-Dimethyl-6-azulencarbonsäure (LXXIVb) darzustellen. Zur Herstellung setzten sie 4,7-Dimethyl-indan in üblicher Weise mit Diazoessigester um und dehydrierten ohne vorherige Verseifung das gebildete Reaktionsprodukt (LXXIII). Neben einem Vorlauf von 4,8-Dimethyl-azulen erhielten sie den 4,8-Dimethyl-6-azulencarbonsäureester (LXXIVa). Verseifung ergab die freie Carbonsäure (LXXIVb).



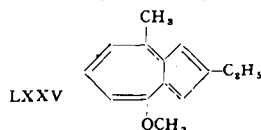
Nach diesem Schema wurden dargestellt:

- 1) 4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure-äthylester und -säure³⁹⁾
- 2) 2-Äthyl-6-azulen-carbonsäure-äthyl-ester³⁹⁾
- 3) 2-Isopropyl-4,8-dimethyl-6-azulen-carbonsäure-äthyl-ester³⁷⁾
- 4) Benzazulen-carbonsäureester und -säure⁴⁰⁾
- 5) 1,2,3-Tri-methyl-6-azulen-carbonsäure⁴¹⁾.

Über die Darstellung eines Ketons und eines Alkohols der Azulen-Reihe ist bereits auf S. 284 berichtet worden (*Plattner* und *Roninger*³⁵⁾).

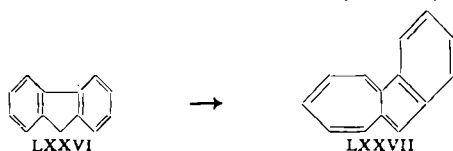


Wagner-Jauregg und Mitarbeiter³⁷⁾ stellten auch einen Äther dar. Sie fanden das 2-Äthyl-4-Methyl-8-methoxy-azulen (LXXV).



Azulene mit anelliertem Benzolkern

Azulene mit anelliertem Benzolkern wurden erstmals von *W. Treibs* beschrieben⁴⁰⁾. Später veröffentlichten auch *Plattner* und Mitarbeiter³⁹⁾ eine gleichlaufende Synthese*). Beide beschreiben die Synthese des 1,2-Benz-azulens (LXXVII) mit der Diazoessigester-Methode aus dem Fluoren (LXXVI).



⁷³⁾ CR. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 54, 106 [1937]; Chem. Zbl. 1939, 1, 388.

⁷⁴⁾ Experientia 4, 425 [1948].

⁷⁵⁾ Helv. chim. Acta 28, 1176 [1945].

⁷⁶⁾ Experientia 1, 233 [1945].

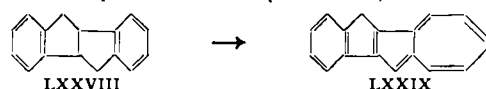
*) Nach *Plattner* war die Synthese bereits 6 Jahre vor der Veröffentlichung im wesentlichen abgeschlossen.

Zwischen den Arbeiten besteht keine Übereinstimmung. So gibt *Treibs* den Fp. des 1,2-Benzazulens mit fast 50° höher an als *Plattner*. Wenn auch noch keine abschließende Entscheidung zwischen den beiden Arbeiten getroffen werden kann, so kann doch festgestellt werden, daß das von *Plattner* ermittelte Absorptionsspektrum sich gut einreihen läßt. Von *Treibs* fehlen leider sowohl spektrale Angaben, als auch die Darstellung eines Trinitrobenzazulens.^{**)}

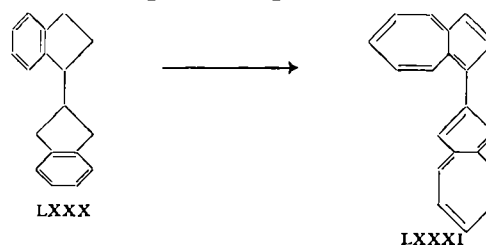
Nach beiden Autoren sind die Lösungen des grün-schwarz kristallisierenden Benzazulens blau gefärbt.

Nach *Treibs* entsteht der 1,2-Benzazulen-carbonsäure-ester bereits durch thermische Behandlung des Anlagerungsproduktes von Diazoessigester an Fluoren ohne Dehydrierung⁴⁰⁾. Mit gleicher Methode konnte *Treibs*⁴⁰⁾ auch aus dem Tetrahydro-acenaphthen einen blauen Azulencarbonsäureester darstellen.

Weiter beschreibt *Plattner*⁷⁷⁾ ein Indeno-azulen (LXXIX), dargestellt aus Diphenylsuccindan (LXXVIII).



Versuche ein Di-azulen (LXXXI) darzustellen, gelangen bislang nicht⁸⁷⁾. Bei der Anlagerung von Diazoessigester an Di-indan (LXXX) konnte als Endprodukt nur der einfache Grundkörper der Azulene isoliert werden. Offensichtlich war bei der Dehydrierung eine Sprengung des Systems an der Verknüpfungsstelle erfolgt. Dabei muß offen bleiben, ob einseitige oder beiderseitige Ringerweiterung stattgefunden hat. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit scheint es notwendig zu sein, das doppelte Ringsystem ohne Ringerweiterungsmethoden aufzubauen.



Absorptionsspektren der Azulene

Besonders im sichtbaren Gebiet wurden die Spektren der Azulene eingehend gemessen und zum Vergleich herangezogen. Wenig charakteristisch zeigt sich das UV-Spektrum. Es ist daher relativ selten aufgenommen worden. *Raman*-Aufnahmen sind infolge der Farbigeit und Empfindlichkeit bislang nicht gelungen. In neuester Zeit wurden auch die Infrarot-Spektren einer Reihe von Azulenen gemessen.

Zur Konstitutionsaufklärung werden fast ausschließlich die Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet benutzt. Meistens handelt es sich um visuelle Beobachtungen mit einem Gitterspektrographen. *Plattner* und *Heilbronner*⁷⁸⁾ prüften jedoch diese visuellen Messungen in jüngster Zeit bei einer Anzahl von Azulenen mit Hilfe von Photoaufnahmen der Spektren und genauer Extinktionsmessung nach. Sie konnten im wesentlichen die visuellen Messungen bestätigen.

Zur Auswertung ordnete *Plattner*⁷⁹⁾ eine Reihe von Azulen-Spektren verschiedenen Gruppen zu und konnte so die ersten Gesetzmäßigkeiten ableiten. Diese Einteilung hat sich sehr gut bewährt und in der Folge sind immer wieder bei neu aufgefundenen Azulenen, deren Konstitution nicht eindeutig schien, die ermittelten spektralen Gesetzmäßigkeiten zur Aufklärung benutzt worden. Als Bezugssystem diente der Grundkörper. In Tabelle 2 und Bild 1 sind die Maxima der Azulene aufgeführt, die sich in die von *Plattner* mit „I“ bezeichnete Spektralgruppe einreihen lassen. Betrachtet man in Bild 1 die Mono-methyl-azulene, die für die Beurteilung der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Stellung der Substituenten von grundlegender Bedeutung sind, so kann man als Regel ableiten: Substitution in

**) Anmerk. b. d. Korrr.: *W. Treibs* u. Mitarb. korrigierten inzwischen ihren Fp von 220° auf 192°. Demgegenüber finden *J. R. Nunn* u. *W. S. Rapson* (J. chem. Soc. [London] 1949, 825) analog *Pl. A. Plattner* u. Mitarb. (lic.) als Fp 176-177°, obgleich ihr Präparat auf anderem Wege dargestellt worden war.

⁷⁷⁾ Dissert. *H. Roniger*, E. TH. Zürich 1943.

⁷⁸⁾ Helv. chim. Acta 30, 910 [1947].

⁷⁹⁾ Ebenda 24, 283 E [1941].

1- und 5-Stellung (entsprechend 3- und 7-Stellung) verschiebt das Spektrum nach längeren Wellen; Substitution in 4- und 6-Stellung dagegen nach kürzeren Wellen. Dabei wirkt sich eine Substitution in 1-Stellung durch eine Rot-Verschiebung der gesamten Bandenserie in $\bar{\nu}$ um etwa -800 cm^{-1} aus. Dagegen beträgt die Verschiebung durch einen in 5-Stellung stehenden Substituenten nur ca. -300 cm^{-1} . Analog umgekehrte Verhältnisse finden wir bei 4- und 6-alkylierten Azulenen. Die Besetzung der 6-Stellung wirkt sich in einer Violett-Verschiebung um $+580\text{ cm}^{-1}$ und der 4-Stellung um $+330\text{ cm}^{-1}$ aus. D. h. 1- und 5-substituierte Azulene sind blau- und 4- und 6-substituierte Azulene mehr violett gefärbt.

Bei di-substituierten Azulenen treten entsprechende Erscheinungen auf. Bemerkenswert schien hier, daß die Einführung eines zweiten Substituenten nicht mehr so stark auf die Farbe wirkt. So müßte die Rotverschiebung beim 1,3-Dimethyl-azulen bei einer Addition der Verschiebung -1600 cm^{-1} betragen, sie beträgt jedoch im Mittel nur etwa -1300 cm^{-1} , d. h., die nochmalige Substitution macht nur -500 cm^{-1} aus. Durch quantitative Extinktionsmessung konnten später *Plattner, Fürst und Jirasek*³¹⁾ feststellen, daß die langwelligsten Banden relativ schwach sind. Sie benutzten daher die absolut stärkste Bande (Nr. 5 Tabelle 2) des 1,3-Dimethyl-azulens und des 1-Methyl-azulens. Danach beträgt die Verschiebung jeweils -800 cm^{-1} . D. h. es tritt Addition ein. Am Tetra-methyl-azulen wird unten gezeigt, daß diese Annahme durchaus berechtigt ist.

Gleiche Erscheinungen beobachten wir beim Übergang des 4-Methyl-azulens in das 4,8-Dimethyl-azulen. Die zusätzliche Verschiebung beträgt etwa $+300\text{ cm}^{-1}$. Treten nun Substituenten der Gruppen Ia und Ib (s. Bild 1) gemeinsam auf, dann kommt es erwartungsgemäß zu Überlagerungen. So finden wir z. B. nach *Plattner* und Mitarbeitern³³⁾ beim 1,3,4,8-Tetra-methyl-azulen folgende Verhältnisse. Das Mittel der Totalverschiebung der Hauptbanden liegt bei etwa $\Delta\bar{\nu} = -1000\text{ cm}^{-1}$. Diesen Wert kann man auch angenähert rechnerisch aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten ermitteln. Für den Übergang Azulen \rightarrow 1,4-Dimethyl-azulen wurden $\Delta\bar{\nu} = +700\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Für den Übergang in 1-Methyl-azulen beträgt $\Delta\bar{\nu} = -800\text{ cm}^{-1}$. Da nun die weitere Substitution in der gleichwertigen 3-Stellung erneut nach rot verschiebt, muß man hier $\Delta\bar{\nu} = 2$ mal (-800 cm^{-1}) annehmen. Damit errechnet sich der Übergang Azulen \rightarrow Tetra-methyl-azulen mit einer Totalverschiebung von $\Delta\bar{\nu} = +700\text{ cm}^{-1} - (2 \text{ mal } (-800\text{ cm}^{-1})) = -900\text{ cm}^{-1}$. Gefunden: $\Delta\bar{\nu} = -1000\text{ cm}^{-1}$. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Wert annehmbar.

Da sich auch das wichtige Cham-azulen in diese Spektralgruppe einreicht, sei auch dessen Spektrum diskutiert. Es schließt sich eng an das Spektrum des 1,4,7-Trimethyl-azulens an. Man könnte also unter Berücksichtigung der erkannten Gesetzmäßigkeiten annehmen, daß das Cham-azulen und auch das Lactar-azulen Substituenten in gleichwertiger Verteilung tragen. Also etwa 1,4,7; 1,5,8; 1,4,5; 1,7,8; wobei die beiden letzten Möglichkeiten nicht der Isoprenregel entsprechen.

In der Tabelle 3 sind die Spektren von Vertretern der 2. Gruppe aufgetragen. Wie klar ersichtlich, handelt es sich fast ausnahmslos um Azulene, die in 2-Stellung substituiert sind. Spektrographisch und wohl auch chemisch nimmt diese Stellung einen Sonderplatz ein. Das Absorptionsspektrum wird in undurchsichtiger Weise verändert. Es treten sehr bandenreiche Spektren mit scharfen Banden auf und auch solche mit wenigen flauen Banden. Auch in dieser Spektralgruppe wirkt sich eine Substitution charakteristisch aus. So erscheint das Spektrum des 2-Methyl-azulens durch den Eintritt zweier Substituenten in 4- und 8-Stellung um ca. $+700$ bis $+800\text{ cm}^{-1}$ nach violett verschoben. (Beim Übergang von Azulen in 4,8-Dimethyl-azulen waren es ca. $+700\text{ cm}^{-1}$).

Für die Konstitution des Se-Guaj-azulens läßt sich aus dem Spektrum zusammen mit der Kenntnis um die Möglichkeit einer Wanderung von 1 nach 2 bei der Dehydrierung²⁶⁾ eine Konstitution von 2-Iso-propyl-4,7-dimethyl-azulen ableiten. Das Gesamtspektrum erscheint um ca. $\Delta\bar{\nu} = +200\text{ cm}^{-1}$ gegen 2-Methyl-azulen verschoben. Für den Übergang von Azulen in 2,4,7-Tri-alkyl-azulen errechnet sich ein Wert $\Delta\bar{\nu} = +400\text{ cm}^{-1} - (-300\text{ cm}^{-1}) = +100\text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist noch tragbar.

In eine III. Spektralgruppe ließen sich Azulene einordnen, die in 1- und 6-Stellung substituiert sind (6-Methyl-1-iso-propyl-azulen und 1,6,8-Trimethyl-azulen). Auf die Tatsache, daß diese Spektren nicht in die I. und II. Gruppe eingeordnet werden konnten, wies bereits *Arnold*³⁶⁾ hin. (In die III. Gruppe

Azulen ⁷⁹⁾			1,3-Dimethyl-azulen ³¹⁾		1,3,4,8-Tetramethyl-azulen ³³⁾		1,4,7-Trimethylazulen ⁷⁹⁾	
Bande	$\lambda\text{m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda\text{m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda\text{m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda\text{m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$
1	697	14350 f	770	12990 f	746	13400 f	739	13530 f
2	662	15110 s	750	13330 m	710	14090 m	702	14240 s
3	633	15780 f	705	14190 f	678	14760 f	667	14990 f
4	603	16580 s	672	14880 m	648	15430 m	636	15720 s
5	579	17270 f	638	15670 f	618	16190 f	608	16450 mf
6	554	18050 s	610	16390 m	595	16810 s	582	17180 s
7	533	18760 s	582	17180 s	573	17450 s	559	17890 s
8	513	19490 s	558	17920 s	550	18190 s	538	18590 ss
9	495	20200 s	539	18550 s				
10	479	20880 s	517	19340 ss				

	1-Methyl-azulen ⁷⁹⁾		1-Isopropyl-azulen ³⁶⁾		Cham-azulen ⁷⁹⁾		Lactar-azulen ³⁰⁾	
Bande	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu} = 1/\lambda$
1	738	13550 f	738	13550 f	735	13600 f		
2	705	14180 m	705	14180 m	698	14320 s		
3	669	14950 f	666	14950 f	664	15060 f	662	15110
4	638	15670 m	636	15670 m	633	15790 s	632	15820
5	607	16470 f	607	16470 f	605	16530 m	603	16580
6	582	17180 s	580	17180 s	578	17300 s	581	17210
7	558	17920 s	558	17920 s	557	17950 s	556	17990
8	537	18620 s	537	18620 s	538	18590 s		

	1,4-Dimethyl- 7-isopropyl- (Guaj)-azulen ⁷⁹⁾		1,4-Dimethyl- azulen ⁷⁹⁾		5-Methyl- azulen *) ⁷⁹⁾		4-Methyl- azulen ⁷⁹⁾	
Ban- de	λ m μ	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	λ m μ	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	λ m μ	$\bar{\nu} = 1/\lambda$	λ m μ	$\bar{\nu} = 1/\lambda$
1	732	13660 f	721	13870 f	716	13990 ff	680	14710 f
2	699	14310 s	691	14470 s	679	14730 mf	645	15500 s
3	661	15130 f	652	15340 ff	646	15480 mf	618	16180 ff
4	631	15850 s	625	16000 s	617	16210 ff	591	16920 m
5	603	16580 f	595	16810 f	590	16950 mf	568	17610 f
6	577	17330 s	571	17510 s	567	17640 mf	545	18350 s
7	556	17980 s	548	18250 s	545	18350 ms	525	19050 s
8			529	18900 s	524	19080 ss	507	19720 s
9			509	19650 ss	505	19800 ss		

	6-Methyl-azulen ³³⁾		4,8-Dimethyl-azulen ⁷⁹⁾		4,8-Dimethyl-6-oxy-isopropyl-azulen ³⁵⁾		4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen ³⁵⁾	
Bande	$\mu\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$\mu\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$\mu\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$\mu\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$
1	681	14690 f	666	15010 f	658	15200 s	651	15360 m
2	647	15470 m	631	15850 s			617	16200 s
3	617	16210 f	606	16500 f	599	16690 f	593	16860 ff
4	590	16960 m	581	17210 m	575	17390 s	569	17570 s
5	567	17660 f	558	17920 f	552	18120 m	547	18280 f
6	544	18400 m	536	18660 s	530	18870 ss	526	19010 ss
7	524	19110 s	517	19340 s			509	19640 ss
8	505	19800 ss	502	19920 s				

	1,2-Benz-azulen ³⁹⁾		4,8-Dimethyl-6-az.-carbon-säure ³⁵⁾		-äthylester ⁶⁵⁾		-methylester ⁵⁶⁾	
Bande	$m\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$m\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$m\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$	$m\mu$	$1/\lambda = \bar{\nu}$
1	790	12660 ff	740	13510 m	744	13440 ff	747	13390 ff
2	742	13480 ff	669	14950 f	673	14860 f	673	14860 f
3	712	14050 s	610	16390 f	640	15630 ss	641	15600 s
4	696—	14370—			612	16340 m	613	16310 m
	682	14660 ff						
5	666	15020 s						
6	632—	15820—						
	613	16310 ff						
7	593	16850 s						
8	569—	17600—						
	556	17990 ff						
9	540	18520 s						
10	517	19340 s						

Tabelle 2

I. Spektralgruppe

Die Bewertung der Intensitäten erfolgte nach folgendem Schema: ff = sehr stark; f = stark; m = mittel; s = schwach; ss = sehr schwach. Sämtliche Spektren sind visuelle Beobachtungen mit Hilfe eines Gitterspektrographen.

*) Spektrum eines unreinen Präparates, vgl. S. 284, das Spektrum der reinen Verbindung stand leider nicht zur Verfügung.

ordnete *Plattner*⁷⁹⁾ ursprünglich 5-Methyl und 1,2-Dimethyl-azulen ein. In späteren Arbeiten^{81, 84)} verwies er jedoch diese beiden Azulene in die I. bzw. II. Gruppe). Nach *Arnold* könnte man als Ursache dieses abweichenden spektralen Verhaltens das Zusammentreffen der bezüglich der Lichtabsorption maximal konträren Alkylsubstitution an den C-Atomen 1 und 6 ansehen. Wie ein Vergleich zeigt, verschiebt auch hier das Hinzutreten einer weiteren Methyl-Gruppe zum 1,6-Di-alkyl-azulen in 8-Stellung um ca. +400 cm⁻¹, was den gültigen Regeln entspricht.

Ban- de	1,2,3-Trime- thyl-azulen ⁸¹⁾		1,2,3-Trime- thyl-6-azulen- carbon-säure ⁸¹⁾		2-Methyl- azulen ⁸¹⁾		Vetiv-azulen 2-Isopropyl-4, 8-dimethyl-az. ⁷⁹⁾	
	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν
1	756	13230 m	731	13680 f	676	14790 f	647	15460 s
2								
3	727	13760 f			650	15380 m	628	15920 s
4	699	14310 s			634	15770 s		
5					623	16050 s		
6	678	14750 f	655	15270 f	613	16310 f	587	17040 f
7	654	15290 s			601	16640 s		
8					592	16890 m		
9	631	15820 s			579	17270 m		
10			595	16810 f	570	17540 f	544	18380 f
11	613	16310 m	548	18250 s	561	17820 f		
12	595	16810 s			551	18150 s		
13	577	17330 s			543	18420 s		
14	561	17830 s			533	18760 s		
15	546	18320 ss			525	19050 s		
16	531	18830 ss			518	19300 s		

Ban- de	Se-Guaj- azulen ⁷⁹⁾		1,2-Dimethyl- azulen ⁷⁹⁾	
	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν
1	667	14990 m	753	13280 f
2			720	13890 f
3			683	14640 mf
4			648	15430 mf
5			625	16000 m
6	606	16500 f	591	16920 ms
7			572	17480 s
8			544	18380 s
9				
10	561	17820 m		

Tabelle 3
II. Spektralgruppe

Ban- de	1-Isopropyl- 6-methyl- azulen ⁸¹⁾		1,6,8-Trime- thyl-azulen ⁸²⁾		1,3,7-Tri- methyl- azulen ⁸¹⁾		1-Isopropyl- 3,7-dimethyl- azulen ⁸¹⁾	
	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν
1	725	13800 m	706	14170 f	685	14600 f	680	14700 f
2	688	14500 f	672	14880 f	650	15380 f	649	15410 f
3	658	15180 m	640	15630 ff	621	16100 f	618	16180 f
4	627	15950 s	611	16370 m	594	16840 m	598	16720 m
5	599	16700 m	586	17065 m	573	17450 s	574	17420 s
6	577	17350 m	561	17820 s				
7	553	18090 ss	539	18550 s				
8			517	19340 ss				
9								
10			484	20660 ss				
11			454	21930 ss				

Tabelle 4
III. Spektralgruppe

Ban- de	5-(7?)Methyl- 1-Isopropyl- azulen ⁸¹⁾		Lactaro- violon ⁸⁰⁾		Verd-azulen ⁸⁰⁾	
	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν	mμ	¹ /λ=ν
1	759	13180 f	560	17860	636	15720
2	720	13900 f	506	19760	607	16480
3	684	14600 mf	394	25380	580	17240
4	649	15400 m				
5	621	16100 m				
6	593	16850 m				
7	569	17600 s				
8	546	18350 s				

Tabelle 5
IV. Nicht eingeordnet

Für diese Gruppe scheint außerdem die Verteilung der Intensitäten charakteristisch zu sein. Die drei längstwelligen Banden erscheinen besonders stark.

Auch 1,3,7-tri-alkylierte Azulene lassen sich in diese Gruppe einordnen. (*Wagner-Jauregg* und Mitarb.⁸³⁾ ordneten sie der II. Spektralgruppe zu). Allerdings erscheinen diese Spektren völlig unverständlich, wenn man bedenkt, daß das 1,3-Dimethyl-azulen am langwelligsten von allen Alkyl-azulen absorbiert. Substituenten in 5- oder 7-Stellung sollten sich nach den abgeleiteten Regeln in einer weiteren Rotverschiebung auswirken. Im Gegensatz dazu liegt bei dieser Azulen-Klasse die Absorption um +300 cm⁻¹ nach violett verschoben.

In Tabelle 5 ist ein Spektrum aufgeführt, das sich in keine der eben beschriebenen Gruppen zwanglos einreihen läßt. *Arnold*⁸⁴⁾, der es darstellte, gab ihm auf Grund der Synthese die Konstitution eines 1-Isopropyl-5- oder 7-Methyl-azulens und stellte es dem 5-Methyl-azulen hinsichtlich des Spektrums zur Seite. Nach *Plattner*⁸⁴⁾ waren aber alle 5-Methyl-azulene verunreinigt und er konnte dann die reine Verbindung in die Gruppe I einstufen. Im vorliegenden Falle erscheint aber eine Verunreinigung durch 4- oder 6-Alkylsubstitution unwahrscheinlich. Auffallend ist auch hier die Intensität der drei längstwelligen Banden.

Azulen-Spektren im UV-Bereich⁸⁰⁾

Die UV-Spektren aller Methyl-azulene sind nach längeren Wellen verschoben. Stärker unterschiedliche Spektren finden sich lediglich zwischen den im 5-Ring und im 7-Ring substituierten Derivaten. Dabei ähneln die 7-Ringsubstituierten Azulene^{4, 5, 8)} sehr stark in ihrer Struktur dem Grundkörper, während sich die im 5-Ring-substituierten Azulene deutlich in der Struktur vom Azulen unterscheiden. Auch hier verändert nicht die Art (Größe) des Substituenten das Spektrum, sondern nur der Ort der Substitution. Bei den mehrfach substituierten Azulen werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher. Für die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten erscheint das Material noch ungenügend.

Einige UV-Spektren sind in Bild 2 (S. 289) aufgeführt.

Infrarotspektren von Azulen⁸¹⁾

Infrarotspektren wurden aufgenommen von:

- 1) Azulen
- 2) 1-Methyl-azulen
- 3) 2-Methyl-azulen
- 4) 5-Methyl-azulen
- 5) 6-Methyl-azulen
- 6) 1,3-Dimethyl-azulen
- 7) 1,4-Dimethyl-azulen
- 8) 4,8-Dimethyl-azulen
- 9) Guaj-azulen
- 10) 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen
- 11) 4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure-äthylester.

Nach *Günthard* und *Plattner*⁸¹⁾ sind folgende vorläufigen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen:

a) Mono-methyl-azulene zeigen allgemein die Frequenzen 800–802, 1190–1196, 1393–1397, 1577–1580, 1615–1625 cm⁻¹. Im 5-Ring substituierte Monomethyl-azulene besitzen Normalfrequenzen bei 728–732, 1195, 1213, 1290, 1313, 1505, 1542, 1577 cm⁻¹ und im 7-Ring substituierte bei 750, 1300, 1517–1525 cm⁻¹.

b) Dimethyl-azulene scheinen 4 gemeinsame Linien zu haben: 1014–1021, 1212–1218, 1258–1260, 1362–1368 cm⁻¹.

c) Für trisubstituierte Azulene tritt kein gemeinsames Merkmal hervor, außer vielleicht die Linie 1325 cm⁻¹.

d) Alle in 4- und 8-Stellung substituierten Azulene haben ein gemeinsames Triplett von Banden 1433–1437, 1458–1462, 1490–1493 cm⁻¹.

e) Alle in 4 substituierten Azulene geben scheinbar Linien bei 742 bis 752 cm⁻¹ (auch bei 5- und 6-Methyl-azulen beobachtet), 1072–1078, 1205–1218, 1360–1368 und 1424–1436 cm⁻¹.

Ob sich diese Zuordnungen als haltbar erweisen, wird die Untersuchung weiterer Substitutionsprodukte lehren.

Die δ (CH)-Frequenzen der Methyl-Gruppe am Azulen-Kern erscheinen wie gewohnt bei 1370–1390 und 1450–1460 cm⁻¹. Die Intensität dieser Banden ist in einigen Fällen klein.

Auf die Carbonyl-Frequenz scheint der Azulen-Kern etwas frequenz-erniedrigend einzuwirken, ähnlich dem Phenyl-Kern (1718 cm⁻¹ in 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester).

In den ν (CH)-Banden tritt neben der aromatischen CH-Frequenz (ca. 3000 cm⁻¹ bzw. 3,34 μ) die aliphatische (3,4–3,5 μ) deutlich in Erscheinung. Merkwürdigerweise fehlt in allen in

⁸⁰⁾ Ebenda 31, 804 [1948].

⁸¹⁾ Ebenda 32, 284 [1949].

I. Spektralgruppe

a		1,3-Dimethyl-azulen
		1,3,4,8-Tetramethyl-azulen
		1,4,7-Trimethyl-azulen
		1-Methyl-azulen
		Cham-azulen
		5-Guaj-azulen
		1,4-Dimethyl-azulen
b		5-Methyl-azulen (unreines Präp.)
		Azulen
		4-Methyl-azulen
		6-Methyl-azulen
		4,8-Dimethyl-azulen
		4,8-Dimethyl-6-oxisopropyl-azulen
		4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen
	Azulen-carbonsäuren	4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure
		4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure-äthylester
		4,8-Dimethyl-6-azulen-carbonsäure-methylester
		4,8-Dimethyl-azulen

II. Spektralgruppe

	Azulen
	1,2,3-Trimethyl-azulen
	1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure
	2-Methyl-azulen
	Vetivazulen
	Se-Guaj-azulen
	1,2-Dimethyl-azulen

III. Spektralgruppe

	1-Isopropyl-6-methyl-azulen
	1,6,8-Trimethyl-azulen
	1,3,7-Trimethyl-azulen
	1-Isopropyl-3,7-dimethyl-azulen
	Azulen
13 14 15 16 17 18 19 20 21 · 10 ³	

Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda$
Die Höhe der Balken entspricht den Intensitäten

Bild 1

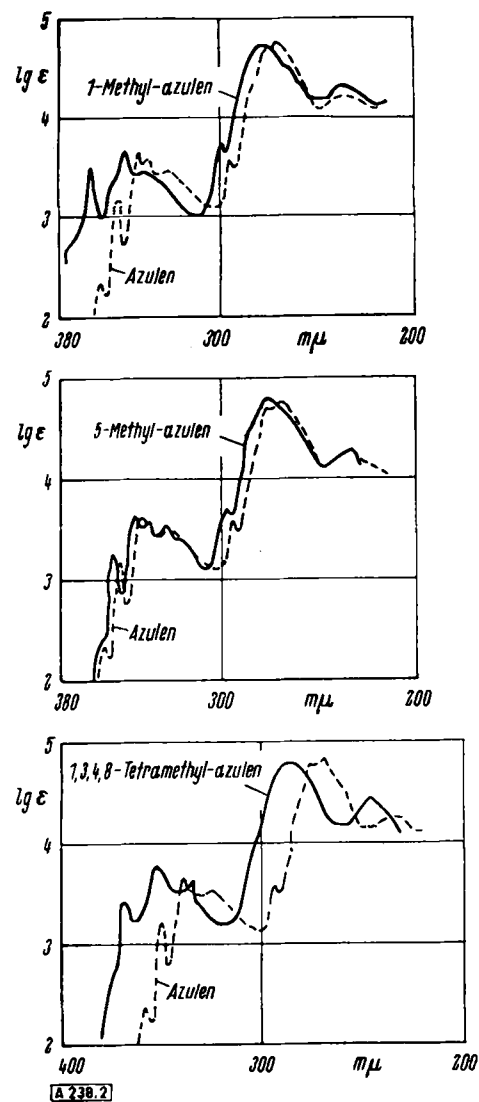


Bild 2

1-Stellung substituierten Azulen die 3080 cm^{-1} -Bande (3,24 μ), ausgenommen im Guajazulen, wo sie aber viel kleinere Intensität besitzt. Es handelt sich hier möglicherweise um Beeinflussung des Kopplungsgrades zwischen einer auf Substitution in 1-Stellung empfindlichen Ketenschwingung und einer $\nu(\text{CH})$ -Frequenz.

In der vorliegenden Arbeit habe ich mich bemüht, einen Überblick über den Stand der Azulen-Chemie zu geben. Trotz der recht großen Anzahl von Arbeiten sind noch viele Fragen offen. Bisher stellt die 5-Ring-7-Ring-Konfiguration das einzige Ringsystem dieser Art dar. So ist es z. B. bislang nicht gelungen, zwei anellierte 7-Ringe in ähnlicher Form zu dehydrieren⁸³.

Eine weitere intensive wissenschaftliche Beschäftigung mit diesen interessanten Fragen, insbes. im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe, die von R. Kuhn und Mitarb.⁸² für „Kettenpolyene“ so erschöpfend durchgeführt wurden, wäre zu begrüßen.

Eingeg. am 2. Juli 1949. [A 238]

⁸²) Diese Ztschr. 50, 703 [1937].

⁸³) Nature [London], 161, 481 [1948].

⁸⁴) Pharmazie 4, 220 [1949].

⁸⁵) Svens. farm. tidskr. 58, 306 [1946]; H. Vonderbank, Pharmazie 4, 198 [1949].

⁸⁶) Chem. Abstr. 42, 7742 [1948].

⁸⁷) Helv. chim. Acta 32, 2452 [1949].