

XXVIII. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.
 (50. Mitteilung¹)).

Konstitution und Farbe der Azulene

von Pl. A. Plattner.

(31. X. 41.)

Eine der auffallendsten Eigenschaften der Azulene ist wohl ihre tiefe, violette bis blaue Farbe, durch welche sich ihre Anwesenheit in vielen ätherischen Ölen bereits bei recht grosser Verdünnung bemerkbar macht. Bei der Ähnlichkeit, welche der Farnton vieler Azulene mit demjenigen mancher Kupfersalz-Lösungen besitzt²), ist es wohl nicht erstaunlich, dass in früheren Zeiten die Farbe dieser ätherischen Öle auf die Anwesenheit von Kupferverbindungen zurückgeführt wurde, die aus den Destillationsapparaturen stammen sollten. Diese Ansicht verlor aber ihre Berechtigung, nachdem die Erfahrung gezeigt hatte, dass diese blauen Farbstoffe eine relativ grosse Flüchtigkeit besitzen und bei der Destillation der ätherischen Öle stets die Sesquiterpenalkoholfraktionen begleiten. *Semmler*³), der die ältere Literatur über die Azulene zusammengestellt hat, bemerkte dazu, dass es sehr auffallend ist, dass eine Molekel von einem verhältnismässig niedrigen Siedepunkt eine derart intensiv blaue Farbe besitzen soll. Da vielfach die Ansicht bestand, die Dämpfe der Azulene seien farblos⁴) und erst bei der Kondensation derselben trete die blaue Farbe wieder auf, so nahm er als wahrscheinlich an, dass der eigentliche Farbstoff ein bei der Destillation rasch zerfallendes Dimeres einer relativ leicht flüchtigen Verbindung sei.

Einen näheren Einblick in die Natur der Azulene erhielt man, als es *Sherndal*⁵) im Jahre 1915 gelang, den Farbträger des Cubebenöls in einheitlicher, reiner Form zu isolieren. Dieser erwies sich als ein flüssiger Kohlenwasserstoff der Bruttoformel $C_{15}H_{18}$. Der niedrigmolekulare Charakter dieser Verbindungen, der auf Grund ihres tiefen Siedepunktes zu erwarten war, und ihre Verwandtschaft mit den Sesquiterpen-Verbindungen wurden damit endgültig gesichert.

¹) 49. Mitt. Helv. **24**, 1219 (1941).

²) Nach *Sherndal* [Am. Soc. **37**, 1538 (1915)] ist die Farbe einer 0,00033-molaren Lösung des Azulens aus Cubebenöl fast identisch mit derjenigen einer 0,001-molaren ammoniakalischen Kupfersulfat-Lösung.

³) F. W. Semmler, Ätherische Öle, Leipzig 1906, III. Band, 260ff.

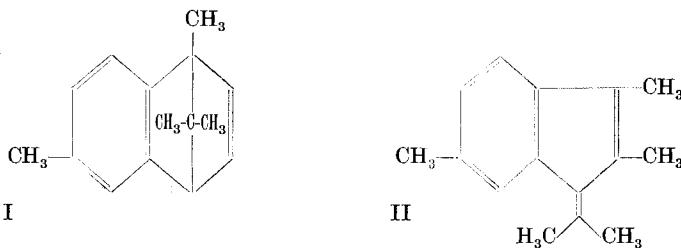
⁴) Dass diese Ansicht, die sich auch in der neueren Literatur noch vorfindet, unrichtig ist, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

⁵) Am. Soc. **37**, 167, 1537 (1915).

Durch die Arbeiten von *Ruzicka*, *Rudolph* und *Haagen-Smit*¹⁾ wurden neben den rein blauen Vertretern dieser Farbstoffklasse, dem Cham-azulen und S-Guaj-azulen, auch solche bekannt, die einen deutlich violetten Farbton aufwiesen, wie Se-Guaj-azulen und Elem-azulen. Einige Jahre später konnte dann aus dem Vetiveröl das rein violette Vetiv-azulen²⁾ isoliert werden. Alle diese Verbindungen erwiesen sich als Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{15}H_{18}$ und besaßen, abgesehen von der Farbnuance, sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften.

Die auffallende Tatsache, dass tiefblaue Kohlenwasserstoffe der Bruttoformel $C_{15}H_{18}$ existieren, ist von den älteren Farbtheorien mehr oder weniger ignoriert worden. Neben dem Umstande, dass diese Stoffe infolge ihrer Eigenschaften in der Färberei keine Verwendung gefunden haben, mag dabei auch die mangelnde Einsicht in ihre Konstitution eine Rolle gespielt haben.

Auch die verschiedenen, im Laufe der Konstitutionserforschung der Azulene aufgestellten hypothetischen Formeln haben die blaue Farbe dieser Körperklasse zum Teil recht wenig berücksichtigt. So konnten bereits *Ruzicka* und *Rudolph* darauf hinweisen, dass Verbindungen von dem von *Sherndal*³⁾ für die Azulene diskutierten Typus der Formel (I) niemals gefärbt sein könnten. Aber auch die von *Kremers*⁴⁾ verwendete Azulenformel (II) entspricht durchaus nicht einer blauen Verbindung, da das bekannte Dimethyl-benzofulven⁵⁾ nur als hellgelb beschrieben ist.



Durch die Arbeiten der letzten Jahre ist die Konstitution der Azulene als Alkylderivate des Bicyclo-[0,3,5]-decapentaens (III) einwandfrei festgelegt worden⁶⁾, und es hat sich gezeigt, dass das für die Farbe aller Azulene verantwortliche System konjugierter Doppelbindungen bereits in dem äusserst niedrigmolekularen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, dem Azulen (III), einem Isomeren des Napthalins,

¹⁾ Helv. **9**, 120 (1926); **14**, 1104 (1931).

²⁾ *Pfau* und *Plattner*, Helv. **19**, 861 (1936).

³⁾ Am. Soc. **37**, 1543 (1915).

⁴⁾ Am. Soc. **45**, 717 (1923).

⁵⁾ *Courtot*, Ann. chim. [9] **4**, 157 (1915).

⁶⁾ *Pfau* und *Plattner*, Helv. **19**, 858 (1936); *Plattner* und *Pfau*, Helv. **20**, 224 (1937); *Plattner* und Mitarbeiter, Helv. **23**, 897, 907 (1940); **24**, 191, 483 (1941).

vollständig vorhanden ist. Damit ist eine Diskussion der Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution der Azulene möglich geworden.

Man darf es wohl als äusserst überraschend bezeichnen, dass eine Verbindung der Formel (III) eine tiefblaue Farbe besitzt. Die von Witt begründete klassische Theorie der organischen Farbstoffe, welche die Farbigkeit auf chromophore und auxochrome Gruppen zurückführt, konnte diese Erscheinung weder voraussehen noch erklären. Auch in ihrer Weiterentwicklung durch Pfeiffer, Dilthey und Wizinger gibt diese Theorie keine Deutung für die äusserst langwellige Absorption des Azulens.

Beschränkt man sich anderseits auf einen Vergleich des Azulens mit bekannten farbigen Kohlenwasserstoffen, d. h. auf Verbindungen, deren Farbe ausschliesslich auf die Anwesenheit von C=C-Doppelbindungen zurückzuführen ist, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass die im Azulen vorliegende Kombination von allen bis jetzt bekannten weitaus das wirksamste chromophore System vorstellt. Die langwelligste Absorptionsbande des Azulens im sichtbaren Spektralbereich liegt bei etwa 7000 Å. Ein aliphatisches Polyen ohne Seitenketten mit der gleichen Anzahl von 5 Doppelbindungen, das Dodecapentaen-(2,4,6,8,10), dürfte noch farblos sein. Erst sein folgendes Vinylogen, das Tetradecahexaen-(2,4,6,7,10,12), ist zitronengelb, zeigt also erstmals in dieser Reihe Absorption im sichtbaren Spektralbereich¹⁾. Anderseits kann man aus den recht genau untersuchten Gesetzmässigkeiten in der Klasse der Diphenyl-polyene ableiten, dass erst bei fortlaufender Konjugation von fast 20 Doppelbindungen die erste Absorptionsbande dieser Verbindungen bis 7000 Å vorrücken würde²⁾. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse übrigens auch bei den Carotinoiden.

Formal eher mit den Azulenen vergleichbar als diese aliphatischen Polyene sind die Fulvene, da beiden Klassen in der üblichen Schreibweise der Fünfring und die dadurch gegebene gekreuzte Konjugation gemeinsam sind. Fulvene mit 5 konjugierten Doppelbindungen sind aber nur rot-orange gefärbt, wie z. B. das von Willstaedt³⁾ erstmals beschriebene Fulven IV aus β -Jonon und das von Kohler und Kable⁴⁾ hergestellte entsprechende Derivat des Pseudojonons. Genaue Messungen an diesen Verbindungen liegen nicht vor; sie dürften ihrer Farbe nach aber etwa bei 5000 Å absorbieren. Der formale Ringschluss zum Azulen bringt also eine Farbvertiefung von etwa 2000 Å hervor.

¹⁾ Kuhn und Grundmann, B. **71**, 442 (1938).

²⁾ Smakula, Z. angew. Ch. **47**, 663 (1934); Hausser, Kuhn, Smakula, Z. physikal. Ch. [B] **29**, 384 (1935).

³⁾ Svensk. Kem. Tidskr. **46**, 61 (1934); C. **1934**, II, 1620.

⁴⁾ Am. Soc. **56**, 2756 (1934).



III



IV

Vom theoretischen Standpunkte aus interessanter ist ein Vergleich des Azulens mit dem isomeren Naphtalin. Dass es durchaus nicht abwegig ist, aromatische Verbindungen zu einem solchen Vergleiche heranzuziehen, geht unter anderem aus der schon öfters erwähnten Tatsache hervor, dass das Azulen in seinem chemischen und physikalischen Verhalten überraschend viele Analogien mit dem isomeren Naphtalin zeigt. Naphtalin, welches in Analogie zum Azulen 5 konjugierte und auf zwei ortho-kondensierte Ringe verteilte Doppelbindungen aufweist, zeigt aber seine erste stärkere Absorption erst bei 3100—3200 Å, also weit im ultravioletten Spektralbereich. Durch lineare Anreihung von Benzolringen gelangt man mit dem Pentacen, das 11 Doppelbindungen besitzt, zu einem wenigstens im krystallisierten Zustande blau erscheinenden Kohlenwasserstoff, dessen erstes Absorptionsgebiet jedoch nur bei 5800 Å liegt¹⁾. Bei angulärer Annellierung liegen die Verhältnisse für das Zustandekommen langwelligerer Absorption noch ungünstiger.

Die vorstehenden Überlegungen zeigen, dass auf Grund des bekannten Vergleichsmaterials die Farbe des Azulens aus seiner Formel nicht herausgelesen werden kann. Es ist aber verständlich, dass solche Ableitungen, die das Wesen des Absorptionsvorganges ausser Betracht lassen, nur innerhalb der einzelnen homologen Reihen Rückschlüsse auf die Absorption einer neuen Verbindung gestatten. Im Azulen liegt jedoch ein in chemischer und physikalischer Hinsicht durchaus neuartiges System vor, sodass reine Analogie-Schlüsse vollständig versagen müssen.

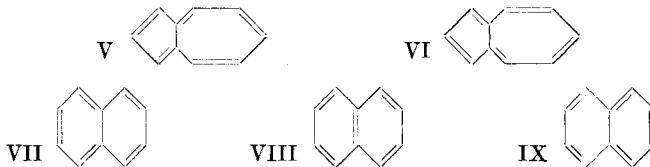
In neuester Zeit ist es nun gelungen, auf Grund der quantenmechanischen Valenztheorie einen weitgehenden Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen, die für die Absorption von Lichtquanten massgebend sind. Unter Benützung des von *Slater* und *Pauling* angegebenen Näherungsverfahrens zur Behandlung mesomerer Systeme hat vor kurzem als erster *A. L. Sklar*²⁾ die Lage der langwelligsten Absorptionsbande einiger einfachen ungesättigten Kohlenwasserstoffe berechnen können. Dabei wurde auch das Azulen in den Kreis der Betrachtungen einbezogen. Auf die Ausführungen *Sklar's* kann im einzelnen hier nicht eingegangen werden; die von ihm errechneten Absorptionsgebiete für 4 Kohlenwasserstoffe sind im folgenden zusammengestellt: Butadien 1900 Å (gef. 2100 Å); Benzol 2470 Å (2590 Å); Fulven 3675 Å (3650 Å); Azulen 6900 Å (7000 Å).

¹⁾ *Clar*, B. **65**, 503 (1932).

²⁾ J. Chem. Phys. **5**, 669 (1937).

Wie Sklar bemerkt, ist die Übereinstimmung also recht gut, wenn man bedenkt, dass diese Wellenlängen ohne jegliche Benützung von spektroskopischen Daten errechnet wurden. Es ist demnach anzunehmen, dass diese Art der Berechnung die Verhältnisse im wesentlichen richtig wiedergibt.

Nach Th. Förster lässt sich der Unterschied zwischen Azulen und Naphtalin folgendermassen anschaulich interpretieren: Im Azulen sind nur zwei Kekulé-Strukturen V und VI denkbar, die man durch jeweilige gleichzeitige Verschiebung von fünf Doppelbindungen herstellen kann, während im Naphtalin drei solche Strukturen VII, VIII und IX vorhanden sind, die stufenweise durch Verschiebung von je nur drei Doppelbindungen hergestellt werden können. In Bezug auf die Lichtabsorption soll deshalb das Naphtalin dem Benzol recht weitgehend ähnlich sein, während das Azulen dem noch unbekannten Cyclodecapentaen gleichen müsste.



Abschliessend ergibt sich also, dass die auf chemischem Wege ermittelte Formel mit fünf fortlaufend konjugierten Doppelbindungen auch das optische Verhalten des Azulens vollständig beschreibt, sofern man das Azulen im Sinne der neueren Anschauungen als mesomeres System auffasst.

Der Einfluss von Alkyl-Substituenten.

Es ist bekannt, dass die Absorptionsspektren der aromatischen Grund-Kohlenwasserstoffe durch die Einführung von Substituenten beeinflusst werden. Genauere Untersuchungen darüber liegen insbesondere bei Benzol, in geringerem Umfange aber auch bei Naphtalin vor. Von Wolf und Herold¹⁾ ist festgestellt worden, dass die bei Einführung der Substituenten in den Benzolring beobachtete Verschiebung der ersten ultravioletten Absorptionsbande des Benzols bei Biderivaten in erster Annäherung additiv zusammengesetzt werden kann aus den durch die einzelnen Substituenten bewirkten Verschiebungen. Genauere empirische Rechenregeln zur Behandlung derartiger Substituentenwirkungen hat später Conrad-Billroth angegeben^{2).}

Ganz ähnlich scheinen nach dem vorliegenden Material die Verhältnisse bei den Azulenen zu liegen. Die Messungen der Absorptionsbanden wurden ursprünglich insbesondere zur Charakterisierung der verschiedenen Azulene vorgenommen. Die Erweiterung des Versuchsmaterials durch die in letzter Zeit durchgeföhrten Synthesen hat aber interessante Gesetzmässigkeiten zutage gefördert, die

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **13**, 201 (1931).

²⁾ Z. physikal. Ch. [B] **20**, 227 (1933), für Naphtaline **33**, 140 (1936).

besonders für die Konstitutionsermittlung unbekannter Azulene teilweise sehr wertvoll sind. Stellung und Anzahl von Alkylsubstituenten wirken sich nämlich auf die Absorption der Azulene in äusserst typischer Weise aus. Da der oxydative Abbau der Azulene bis jetzt nur zu kleinen uncharakteristischen Spaltstücken geführt hat, sind solche physikalischen Methoden zur Beurteilung der vorhandenen Substituenten äusserst erwünscht.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf den sichtbaren Teil des Spektrums, da in diesem Gebiet bis jetzt die auffälligsten Einflüsse gefunden wurden. Für diese Messungen standen uns zur Verfügung: Azulen; 1-Methyl-, 2-Methyl-, 2-Isopropyl-, 4-Methyl- und 5-Methyl-azulen; 1,2-Dimethyl-, 1,4-Dimethyl- und 4,8-Dimethyl-azulen; 1,4,7-Trimethyl-azulen, sowie Vetiv-azulen, Guaj-azulen, Se-Guaj-azulen und Cham-azulen. Von den 4 letzteren „natürlichen“ Azulenen sind Vetiv-azulen als 4,8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen und Guaj-azulen als 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen gesicherter Konstitution. Die in Hexan-Lösung gefundenen Absorptionsbanden obiger Azulene sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt. Die angegebenen Werte wurden durch visuelle Beobachtung mit einem *Löwe-Schumm*-Gitterspektroskop bestimmt. Es handelt sich um Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen verschiedener Beobachter. Trotzdem dürften sie nur auf $2-3 \text{ m}\mu$ genau sein, da es oft recht schwierig ist, das Zentrum der teilweise unsymmetrischen Banden genau anzugeben. Messungen, die von anderer Seite gemacht wurden, sind in den Tabellen nicht berücksichtigt, sollen aber im folgenden kurz diskutiert werden.

Für Azulen, Guaj-azulen und Vetiv-azulen lagen sorgfältige Messungen von *Susz*, *Pfau* und *Plattner*¹⁾ vor. Gegenüber den in der vorliegenden Arbeit angeführten Werten liegen die früheren fast durchwegs um $1-3 \text{ m}\mu$ höher, was wohl durch eine etwas verschiedene Einschätzung des Bandenzentrums bedingt ist. Beim Vetiv-azulen (Tabelle 2), das nur wenige und stark verwaschene Banden besitzt, wurde die früher als Doppelbande beobachtete Absorption bei 592 und $582 \text{ m}\mu$ neuerdings als einfache Bande bei $587 \text{ m}\mu$ gewertet.

Von *Willstaedt*²⁾ liegen Messungen an Guaj-azulen, Cham-azulen und Lactar-azulen vor. Alle drei Azulene besitzen danach identische Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Für Guaj-azulen und Cham-azulen wird dieser Befund durch unsere Messungen bestätigt. Die von *Willstaedt* angegebenen Werte (662 , 632 , 603 , 581 und $556 \text{ m}\mu$) entsprechen der dritten bis siebenten Bande des Guaj-azulens in der Tabelle 1. Die Abweichungen aller dieser Messungen liegen innerhalb der Fehler der verwendeten Methode. *Herzenberg*

¹⁾ *Helv.* **20**, 469 (1937).

²⁾ *B.* **69**, 999 (1936).

und *Ruhemann*¹⁾) hatten früher auf Grund der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Azulene aus Generator-Teer und aus Gurjunen²⁾ auf die Identität der Farbträger geschlossen. Die Messungen an Guajazulen, Cham-azulen und Lactar-azulen zeigen nun deutlich, dass eine solche Schlussfolgerung zu weit geht. Aus dem vorliegenden Material geht hervor, dass nur die Stellung am Azulen-Kern, nicht aber die Grösse der Alkylreste auf die Absorption einen wesentlichen Einfluss besitzt. Besonders zeigt sich dies in den Absorptions-Spektren von Guaj-azulen (1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen) und 1,4,7-Trimethyl-azulen, die sich nur durch eine fast innerhalb der Fehlergrenzen liegende Verschiebung um wenige $m\mu$ unterscheiden. Bei 2-Methyl- und 2-Isopropyl-azulen sind die gefundenen Differenzen noch geringer. Im Gegensatz zu diesem Befunde zeigt allerdings nach *Wagner-Jauregg, Arnold, Hüter* und *Schmidt*³⁾ das 2-Äthyl-azulen eine Bandenserie, die gegenüber derjenigen des 2-Methyl-azulens um durchschnittlich etwa 10 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben ist. Diese Autoren ziehen daraus den Schluss, dass die Verschiebung der Farbe des Azulens nach Rot bei Alkylierung in 2-Stellung durch eine Äthylgruppe in schwächerem Masse erfolge als durch eine Methylgruppe. Bei dem Spielraum in der Beurteilung der Lage des Bandenzentrums, den die visuelle Methode dem Beobachter lässt, wäre es vorsichtiger, aus einem solchen Befunde keine weitgehenden Schlüsse zu ziehen, bevor er nicht durch weitere Beobachtungen und direkten Vergleich der beiden Azulene gestützt ist.

Die Absorptionsspektren der untersuchten Azulene können in 3 Gruppen eingeteilt werden. Zur ersten Gruppe (Tabelle 1) gehören 1-Methyl-azulen, 1,4,7-Trimethyl-azulen, Cham-azulen, Guajazulen, 1,4-Dimethyl-azulen, Azulen, 4-Methyl-azulen und 4,8-Dimethyl-azulen, also mit Ausnahme von Cham-azulen nur Azulene bekannter Konstitution, die in 2- und 6-Stellung keine Substituenten tragen. Alle diese Verbindungen besitzen annähernd identische Spektren, die jedoch teilweise gegeneinander um bestimmte Beträge verschoben sind. Für alle gilt die schon früher⁴⁾ festgestellte Beziehung, dass zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Banden des gleichen Spektrums eine annähernd konstante Differenz von etwa 730 cm^{-1} besteht. Abweichungen von diesem Mittelwert sind zwar häufig, liegen jedoch meist noch so nahe an der Fehlergrenze, dass vorläufig nicht entschieden werden kann, ob diesen Unregelmässigkeiten eine Bedeutung zukommt.

¹⁾ B. **58**, 2256 (1925).

²⁾ Bei letzterem dürfte in der Hauptsache Guaj-azulen vorgelegen haben. Vgl. *Pfau* und *Plattner*, Helv. **19**, 861 (1936).

³⁾ B. **74**, 1522 (1941).

⁴⁾ *Susz, Pfau* und *Plattner*, Helv. **20**, 475 (1937).

Tabelle 1.
Absorptionsbanden der Azulene der ersten Gruppe.

Nr.	1-Methyl-azulen		1,4,7-Tri-methyl-azulen		Cham-azulen		Guaj-azulen		1,4-Dimethyl-azulen		Azulen		4-Methyl-azulen		4,8-Dimethyl-azulen	
	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$
1	738	13550 f	739	13530 f	735	13600 f	732	13660 f	721	13870 f	697	14350 f	680	14710 f	666	15010 f
2	705	14180 m	702	14240 s	698	14320 s	699	14310 s	691	14470 s	662	15110 s	645	15500 s	631	15850 s
3	669	14950 f	667	14990 f	664	15060 f	661	15130 f	652	15340 ff	633	15780 f	618	16180 ff	606	16500 f
4	638	15670 m	636	15720 s	633	15790 s	631	15850 s	625	16000 s	603	16580 s	591	16920 m	581	17210 m
5	607	16470 f	608	16450 mf	605	16530 m	603	16580 f	595	16810 f	579	17270 f	568	17610 f	558	17920 f
6	582	17180 s	582	17180 s	578	17300 s	577	17330 s	571	17510 s	554	18050 s	545	18350 s	536	18660 s
7	558	17920 s	559	17890 s	557	17950 s	556	17980 s	548	18250 s	533	18760 s	525	19050 s	517	19340 s
8	537	18620 s	538	18590 ss	538	18590 s			529	18900 s	513	19490 s	507	19720 s	502	19920 s
9									509	19650 ss	495	20200 s				
10											479	20880 s				

λ in $m\mu$; $\tilde{\nu}$ = $\frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1} .

Die Bewertung der Intensitäten erfolgte nach folgendem Schema: ff = sehr stark, f = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

Da die Wellenzahlen der einzelnen Banden dieser Azulene annähernd konstante Differenzen zeigen, so geben diese Spektren in der graphischen Darstellung der Figur I nahezu identische Bilder. Auch die Verteilung der Intensitäten der Banden in den einzelnen Serien sind in allen diesen Fällen gleichartig. Stets sind die erste, dritte und fünfte Bande relativ die stärksten.

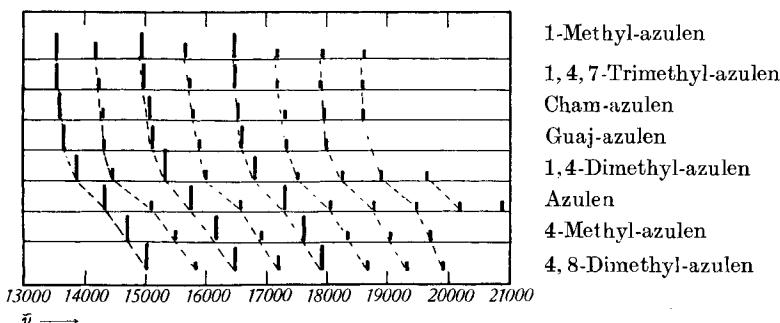


Fig. I.

Absorptionsbanden der Azulene der ersten Gruppe.

Die Wellenzahlen ($\tilde{\nu}$) der Banden sind den Tabellen entnommen. Die Höhe der einzelnen Banden entspricht den beobachteten Intensitäten. Die sich entsprechenden Banden sind durch punktierte Linien miteinander verbunden.

Nimmt man für die Betrachtung von Figur I das Spektrum des unsubstituierten Azulens $C_{10}H_8$ als Bezugssystem, so verschiebt eine Methylgruppe in 1-Stellung die gesamte Bandenserie um etwa -800 cm^{-1} nach kleineren Werten, was einer allgemeinen Rotverschiebung der Banden entspricht. 1-Methyl-azulen hat infolgedessen einen rein blauen Farbton, während Azulen selbst, besonders in verdünnter Lösung, eine deutlich violette Nuance zeigt. Im Gegensatz dazu verschiebt Substitution in 4-Stellung alle Banden um etwa $+400 \text{ cm}^{-1}$ nach grösseren Wellenzahlen. Nochmalige Substitution in der gleichwertigen 8-Stellung verursacht, wie das Spektrum des 4,8-Dimethyl-azulens zeigt, eine gesamte Violett-Verschiebung von $+700 \text{ cm}^{-1}$, was also annähernd dem doppelten Wert der Verschiebung bei einfacher 4-Substitution entspricht. Einen gegenläufigen Effekt scheint die Substitution in Stellung 7 zu bewirken. Beim 1,4-Dimethyl-azulen verursacht nämlich eine zusätzliche Substitution in 7-Stellung, die zu 1,4,7-Trimethyl-azulen, resp. Guaj-azulen führt, eine Rotverschiebung um -350 cm^{-1} . Da sich sowohl Cham-azulen als auch Lactar-azulen diesen in 1,4- und 7-Stellung substituierten Azulenen äusserst eng anschliessen, so ist zu vermuten, dass es sich hier ebenfalls um trisubstituierte Azulene handelt, die ihre Substituenten in ähnlicher Verteilung an gleichwertigen Stellen (1,3; 4,8 und 5,7) besitzen.

Tabelle 2.

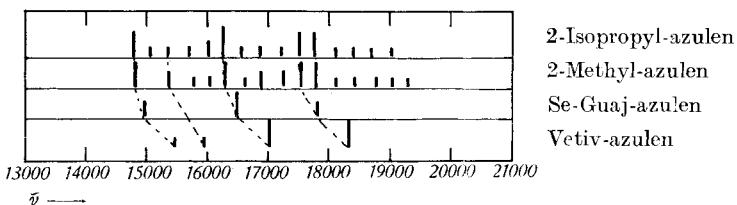
Absorptionsbanden der Azulene der zweiten Gruppe.

Nr.	2-Isopropyl-azulen		2-Methyl-azulen		Se-Guaj-azulen		Vetiv-azulen	
	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$
1	677	14770 f	676	14790 f	667	14990 m	647	15460 s
2	664	15060 s						
3	651	15360 s	650	15380 m			628	15920 s
4	637	15700 s	634	15770 s				
5	624	16020 m	623	16050 s				
6	614	16290 ff	613	16310 f	606	16500 f	587	17040 f
7	603	16580 s	601	16640 s				
8	592	16890 s	592	16890 m				
9	581	17210 s	579	17270 m				
10	570	17540 f	570	17540 f	561	17820 m	544	18380 f
11	562	17790 f	561	17820 f				
12	552	18120 ss	551	18150 s				
13	543	18420 ss	543	18420 s				
14	534	18720 ss	533	18760 s				
15	525	19050 ss	525	19050 s				
16			518	19300 s				

 λ in $m\mu$; $\tilde{\nu}$ = $1/\lambda$ in cm^{-1} .

Bewertung der Intensitäten (f, m, s) vgl. Tabelle 1.

Eine zweite Gruppe (Tabelle 2) bilden einige Azulene, die in 2-Stellung substituiert sind. Durch Einführung einer Methylgruppe in 2-Stellung wird das Bild der Absorptionsbanden des Azulens vollkommen und in vorläufig unübersichtlicher Weise verändert. 2-Methyl-azulen besitzt ein sehr bandenreiches Spektrum mit äusserst scharfen Banden (Fig. II). Ähnlich verhalten sich 2-Isopropyl- und



Absorptionsbanden der Azulene der zweiten Gruppe.

offenbar auch 2-Äthyl-azulen¹). Im Gegensatz dazu besitzt 2-Isopropyl-4,8-dimethyl-azulen (Vetiv-azulen) nur wenige fläue Absorptionsbanden. Dieses scheint sich jedoch insofern den nur in 2-Stel-

¹⁾ Wagner-Jauregg, Arnold, Hüter und Schmidt, B. 74, 1522 (1941).

lung substituierten Azulenen anzupassen, als seine Banden mit einer Verschiebung von etwa + 700 bis 800 cm^{-1} den stärksten Banden des 2-Methyl-azulens entsprechen (vgl. Fig. II). Die Banden des 2-Methyl-azulens werden also durch zusätzliche Substitution in 4- und 8-Stellung in ähnlicher Weise verschoben, wie wir es im Verhältnis Azulen zu 4,8-Dimethyl-azulen gesehen haben.

Dem Absorptionsspektrum des Vetiv-azulens gleicht dasjenige des Se-Guaj-azulens sehr stark. Auch hier sind nur wenige fläue Banden vorhanden. Gegenüber 2-Methyl-azulen sind diese aber nur um etwa + 200 cm^{-1} verschoben. Das Spektrum des Se-Guaj-azulens zeigt demnach das für ein in 2-, 4- und 7-Stellung substituiertes Azulen erwartete Bild. Auf Grund von Erfahrungen, über die wir später berichten werden, ist anzunehmen, dass bei der Dehydrierung des Guajens mit Selen eine thermische Umlagerung erfolgt, welche die in Stellung 1 befindliche Methylgruppe des Guaj-azulens nach Stellung 2 verschiebt.

Tabelle 3.
Absorptionsbanden der Azulene der dritten Gruppe.

Nr.	1,2-Dimethyl-azulen		5-Methyl-azulen	
	λ	$\tilde{\nu}$	λ	$\tilde{\nu}$
1	753	13280 f	716	13990 ff
2	720	13890 f	679	14730 mf
3	683	14640 mf	646	15480 mf
4	648	15430 mf	617	16210 ff
5	625	16000 m	590	16950 mf
6	591	16920 ms	567	17640 mf
7	572	17480 s	545	18350 ms
8	544	13380 s	524	19080 ss
			505	19800 ss

λ in $\text{m}\mu$; $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1} .

In die dritte Gruppe (Tabelle 3) haben wir vorläufig das 5-Methyl- und das 1,2-Dimethyl-azulen klassiert. 5-Methyl-azulen zeigt zwar gegenüber Azulen selbst die auf Grund der vorstehenden Analogien erwartete Rotverschiebung von etwa - 300 bis 350 cm^{-1} . Auch in Bezug auf die Anzahl und damit die Differenzen zwischen den Wellenzahlen der einzelnen Banden der Serie würde es sich vielleicht in die erste Gruppe einreihen lassen; jedoch scheint die Verteilung der Intensitäten durchaus verschieden. Wir haben es deshalb vorläufig vorgezogen, 5-Methyl-azulen und 1,2-Dimethyl-azulen, das sich merkwürdigerweise dem ersten in mancher Beziehung sehr nahe anschliesst, in einer getrennten Gruppe zu vereinigen. Das

Material ist aber hier für nützliche Schlussfolgerungen noch zu gering.

Man kann also auf Grund dieser Untersuchungen zu ziemlich weitgehenden und interessanten Schlüssen in Bezug auf die noch nicht bekannte Konstitution von Cham-azulen, Lactar-azulen und Se-Guaj-azulen gelangen. Auch die Frage der spektroskopischen Identifizierung der Azulene darf bereits als weitgehend geklärt gelten. Ob solche Untersuchungen darüber hinaus auch eine Bedeutung für die Erforschung der Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution im Sinne der von *Sklar* angebahnten Methode gewinnen werden, wird sich noch erweisen müssen.

Experimenteller Teil.

Bei den verwendeten Präparaten handelt es sich durchwegs um analysenreine Produkte. Cham-azulen und Se-Guaj-azulen waren ältere Präparate von *Ruzicka* und *Haagen-Smit*, die frisch gereinigt wurden. Die übrigen Azulene entstammten eigenen Untersuchungen. 2-Isopropyl-, 5-Methyl- und 1,4,7-Trimethyl-azulen, die ebenfalls in diese Untersuchung einbezogen wurden, sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Wir werden über deren Synthese später berichten.

Die Absorptionsbanden wurden mit Hilfe eines *Löwe-Schumm*-Gitterspektroskops bestimmt. An allen Messungen waren verschiedene Beobachter beteiligt. Bei Benutzung einer *Zeiss*'schen Punktlichtlampe als Lichtquelle erhielten wir die deutlichsten Spektren mit einer Konzentration von $\sim 0,01$ Mol/Liter bei einer Schichtdicke von 0,5 cm, Spaltbreite 0,03 mm. Alle Messungen wurden wenn möglich unter diesen Bedingungen durchgeführt. Breite, Intensität und Anzahl der beobachtbaren Banden sind naturgemäß weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängig. Übereinstimmende Messungen konnten deshalb nur unter Einhaltung obiger Standardbedingungen erhalten werden. Von der Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials der einzelnen Messungen wurde abgesehen. Dieselben zeigen untereinander ziemlich grosse Abweichungen, da insbesondere die Abschätzung des Schwerpunktes der Banden Schwierigkeiten bereitet. Die Genauigkeit der einzelnen in den Tabellen 1, 2 und 3 angegebenen Werte für λ dürfte deshalb 2—3 m μ nicht überschreiten.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.