

Das Pikrat dieses Präparates schmolz nach Trocknen über Calciumchlorid bei 108°.

3,749 mg Subst. gaben 7,558 mg CO₂ und 1,236 mg H₂O

2,920 mg Subst. gaben 0,298 cm³ N₂ (18°, 727 mm)

C₁₇H₁₃O₇N₃ Ber. C 54,99 H 3,53 N 11,32%

Gef. „ 55,02 „ 3,69 „ 11,45%

Visuelle Bestimmung des Spektrums mit einer 0,01-molaren Azulen-Lösung in reinem Hexan: 716 mμ ff; 679 ff; 646 f; 618 ff; 590 f; 566 m; 544 s; 523 s; 504 s; 487 s; 487 ss; 452 ss. Die Verunreinigung besteht aus ca. 20% 6-Methyl-azulen¹⁾.

3. Die Dehydrierung des 3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decens mit Schwefel bei 220–230° führte zu einem 5-Methyl-azulen-Präparat, dessen Trinitro-benzolat bei 140° schmolz. Es liegt hier ein mit ca. 12% 6-Methyl-azulen verunreinigtes 5-Methyl-azulen vor¹⁾.

4. Die farblosen Anteile aus den Dehydrierungen 1 und 2 wurden mit Schwefel auf 220–230° erhitzt. Die auf übliche Art isolierten blauen Anteile waren teilweise fest. Nach der Zugabe von etwas Hexan konnten die bei –70° abgeschiedenen Krystalle abgenutscht werden. Der Schmelzpunkt derselben stieg nach zwei weiteren Umkrystallisationen aus den gleichen Lösungsmittel auf ca. 75°. Das feste Azulen ist nach Mischprobe und Spektrum 6-Methyl-azulen²⁾.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

142. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(78. Mitteilung³⁾).

Die spektroskopische Prüfung verschiedener Präparate von 5-Methyl-azulen

von Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst.

(14. V. 47.)

Vor kurzem wurde an dieser Stelle über die quantitative Messung der Absorptionskurven im sichtbaren Bereich des Azulens und aller fünf Monomethyl-azulene berichtet⁴⁾. Im wesentlichen konnten durch diese Bestimmungen die mit der bequemerem visuellen Methode⁵⁾ erhaltenen Resultate bestätigt werden. Den quantitativen Intensitätsbestimmungen der Banden kommt natürlich in solchen Fällen erhöhte Bedeutung zu, in welchen Gemische von Azulenen vorliegen, so dass sich aus dem Vergleich der Bandenintensitäten der Gehalt an den einzelnen Komponenten bestimmen lässt. Einen solchen Fall trafen wir bei der Beurteilung der Reinheit von 5-Methyl-azulenen verschiedener Herkunft an.

¹⁾ Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und A. Fürst, *Helv.* **30**, 1100 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner und A. Studer, *Helv.* **29**, 1432 (1946).

³⁾ 77. Mitt. *Helv.* **30**, 1091 (1947).

⁴⁾ Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, *Helv.* **30**, 910 (1947).

⁵⁾ Pl. A. Plattner, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

Im Gegensatz zu den vier anderen Monomethyl-azulenen liess sich früher das 5-Methyl-azulen weder in die erste, noch in die zweite Spektralgruppe¹⁾ einreihen; es wurde deshalb — mit dem 1,2-Dimethyl-azulen zusammen — vorläufig in eine „dritte Gruppe“ eingeteilt.

In neuerer Zeit ist nun von *F. Šorm*²⁾ das 5-Methyl-azulen auf einem neuen Wege hergestellt worden. Das von ihm erhaltene Präparat war krystallisiert (Smp. 27°) und wich in seinen übrigen Eigenschaften merklich von den bis dahin beschriebenen flüssigen 5-Methyl-azulenen ab. Die spektroskopische Untersuchung dieses Präparates³⁾, die wir vor kurzem durchführen konnten⁴⁾, bestätigte die Ansicht *Šorm's*, dass sein Präparat reines 5-Methyl-azulen darstellt. Dieses 5-Methyl-azulen reiht sich nun gut in die 1. Spektralgruppe der Azulene ein. Es weist alle Charakteristika dieser Gruppe auf, so dass damit eine bisher unverständliche Anomalie behoben wurde. Die älteren Präparate sind, wie sich zeigen liess, mit wechselnden Mengen von 4- bzw. 6-Methyl-azulen verunreinigt.

Als Ausgangsmaterial für die erste Synthese des 5-Methyl-azulens⁵⁾ hatte ein 5-Methyl-indan gedient, das durch Chlormethylierung des Indans und Reduktion der Chlormethyl-Verbindung erhalten worden war. Wir betonten damals die Möglichkeit, „dass dem in dieser Weise hergestellten 5-Methyl-indan noch geringe Mengen des isomeren 4-Methyl-Derivates beigemengt sind“. Ferner zeigte die Betrachtung der Möglichkeiten der Diazoessigester-Anlagerung an das 5-Methyl-indan, dass diese nicht einheitlich verlaufen muss. Das als Endprodukt erhaltene Präparat schien einheitlich; jedenfalls änderten sich das Spektrum (visuelle Messung) und der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren des Trinitro-benzolates nicht mehr.

Ein Präparat von 5-Methyl-azulen mit den gleichen Eigenschaften erhielt *Arnold*⁶⁾ bei der Nacharbeitung unserer Synthese. Der gleiche Autor versuchte auch, das 5-Methyl-azulen auf „eindeutigem“ Wege herzustellen, wobei er in der durch die Formeln I–IX skizzierten Weise vorging.

Das von *Arnold*⁶⁾ auf diesem Wege erhaltene 5-Methyl-azulen zeigte wiederum mit unserem ersten Präparat identische Eigenschaften. Da jedoch das Ausgangsmaterial (I) auf dem gleichen Wege hergestellt wurde, wie seinerzeit unser 5-Methyl-indan, ist der weitere Verlauf der Synthese diesbezüglich auch mit der gleichen Unsicherheit behaftet. Wohl oxydierte *Arnold* die Verbindung IV zu Pyromellithsäure; über die Ausbeute an diesem Oxydationsprodukt jedoch

¹⁾ *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

²⁾ *F. Šorm*, *Chemický Obzor* **21**, 23 (1946).

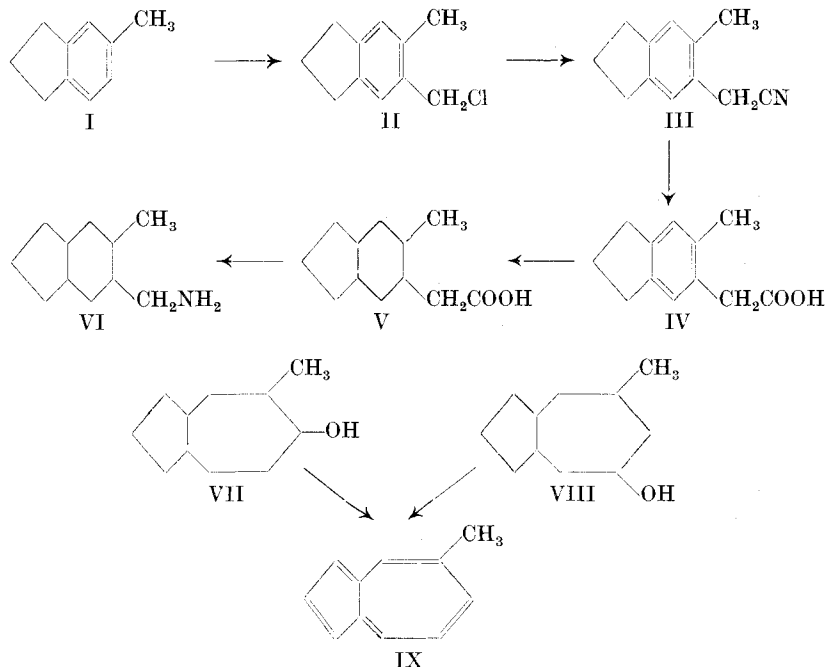
³⁾ Wir danken *Hrn. Doz. F. Šorm* für das freundliche Überlassen seines Präparates.

⁴⁾ *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, *Helv.* **30**, 910 (1947).

⁵⁾ *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger*, *Helv.* **25**, 590 (1942).

⁶⁾ *H. Arnold*, *B.* **76**, 777 (1943).

macht er keine Angaben. Die Anwesenheit einer gewissen Menge der isomeren [4-Methyl-indanyl-(6)]-essigsäure in IV lässt sich durch diese Befunde offenbar nicht ausschliessen.



Über weitere Präparate, die als mit 6-Methyl-azulen verunreinigte 5-Methyl-azulene angesehen werden können, haben wir in der vorstehenden Mitteilung dieser Reihe¹⁾ ausführlicher berichtet, so dass sich ein näheres Eingehen auf die Herstellungsweise dieser Präparate hier erübrigt.

Spektrographische Untersuchung²⁾.

Zur spektrographischen Untersuchung gelangten sechs verschiedene Präparate von 5-Methyl-azulen (vgl. Tabelle A, Präp. 1a bis 1f). Die Absorptionskurven derselben im sichtbaren Bereich wurden nach der vor kurzem beschriebenen Methodik³⁾ aufgenommen. Zur quantitativen Auswertung der Kurven wurde die Extinktion bei 15500 cm^{-1} benutzt. In der Nähe dieser Stelle besitzt das 5-Methyl-azulen eine ausgeprägte Bande ($\epsilon = 296$), während die Absorption

¹⁾ Helv. **30**, 1091 (1947).

²⁾ Für die Erlaubnis zur Benützung des Spektrographen danken wir Hrn. Prof. H. v. Halban, Leiter des Physikal.-chem. Instituts der Universität Zürich, bestens. Ebenso danken wir Hrn. Prof. F. Almasy, der uns sein Moll-Photometer zur Verfügung stellte, und Hrn. Priv.-Doz. K. Wieland für die freundliche Unterstützung.

³⁾ Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1947).

beim 4- bzw. 6-Methyl-azulen relativ gering ($\epsilon = 138$ bzw. 132) ist (vgl. Tab. A). Der Unterschied in den ϵ -Werten zwischen 5-Methyl-azulen einerseits und 4- bzw. 6-Methyl-azulen andererseits ist hier ein Maximum, während die Differenz zwischen den beiden letzteren Azulen klein ist. Es ist deshalb möglich, durch Bestimmung des Wertes von ϵ in diesem Bereich den Gehalt an 5-Methyl-azulen annähernd zu berechnen, ohne vorher entscheiden zu müssen, ob die zweite Komponente 4- oder 6-Methyl-azulen ist.

Tabelle A.

Nr.	Präparate	Dehydrierungsbedingungen	Smp. des Trinitrobenzolats	Maximum		Gehalt an 5-Methyl-azulen %
				$\tilde{\nu}$	ϵ	
5-Methyl-azulene:						
1a	Präparat von Šorm. . . .	Schwefel 225 ⁰	142—143 ⁰	15470	296	100
1b	aus 3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decen	Schwefel 230 ⁰	140—141 ⁰	15490	277	88
1c	aus 3-Methyl-cis-bicyclo-[0,3,5]-decen		Pd-Kohle	139—140 ⁰	15490	263
1d	aus 3-Methyl-trans-bicyclo-[0,3,5]-decen	Pd-Kohle	139—140 ⁰	15490	255	75
1e	Diazo-essigester-Methode .	Pd-Kohle	150—151 ⁰	15520	209	46
1f	Diazo-essigester-Methode .	Pd-Kohle	149—150 ⁰	15520	190	35
2	6-Methyl-azulen		140—141 ⁰	15560	132	0
3	4-Methyl-azulen		174—175 ⁰	15550	138	0

1a *F. Šorm*, Chemický Obzor, **21**, 23 (1946).

1b, 1c, 1d *Pl. Plattner, A. Fürst und A. Studer*, Helv. **30**, 1091 (1947), Dehydrierungen 3,2 und 1. Diese Präparate entsprechen etwa den von *H. Arnold*, B. **76**, 777 (1943) als 6-Methyl-azulen beschriebenen.

1e *Pl. A. Plattner und H. Roniger*, Helv. **25**, 590 (1942).

1f Präparat 1e weiter umkrystallisiert.

2 *Pl. A. Plattner und A. Studer*, Helv. **29**, 1432 (1946).

3 *A. St. Pfau und Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 867 (1936).

In Fig. A sind im interessierenden Bereich von ca. 15300 cm^{-1} bis 15700 cm^{-1} die Absorptionskurven der sechs 5-Methyl-azulen-Präparate (1a—1f), sowie diejenige des 6-Methyl-azulens aufgezeichnet. Das reine 5-Methyl-azulen (1a) besitzt ein Maximum bei 15470 cm^{-1} ($\epsilon = 296$), reines 6-Methyl-azulen (2) ein solches bei 15560 cm^{-1} ($\epsilon = 132$). Für 4-Methyl-azulen sind die entsprechenden Werte 15550 bzw. 138. Die unreinen Präparate von 5-Methyl-azulen (1b—1f) zeigen alle niedrigere Extinktionen und eine entsprechende Verschiebung der Maxima gegen höhere Wellenzahlen. Die aus diesen Messungen für die einzelnen Präparate errechneten Gehalte an 5-Methyl-Verbindung sind in der Tabelle A angegeben.

Mischschmelzpunktskurven.

Auf Grund der spektrographischen Befunde konnte nicht entschieden werden, ob in den einzelnen Präparaten von 5-Methyl-azulen das 4- oder das 6-Methyl-Isomere als Verunreinigung vor-

handen ist. Um diese Frage zu klären, wurden deshalb die Schmelzpunktsdiagramme von Mischungen des reinen 5-Methyl-azulen-trinitro-benzolats mit den Trinitro-benzolaten von 4- bzw. 6-Methyl-azulen aufgenommen.

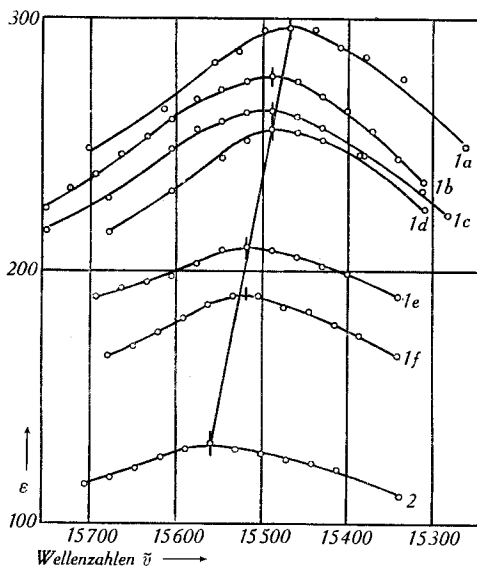


Fig. A.

Absorptionskurven der untersuchten Präparate von 5- bzw. 6-Methyl-azulen (die Bezeichnungen der Kurven entsprechen denjenigen der Tabelle A).

Abgewogene Mengen (etwa 1 mg) je zweier Trinitro-benzolate wurden in einem Röhrchen mit einem Glasstab fein zerrieben und das Gemisch auf drei Schmelzpunktsröhrchen verteilt. Das erste Röhrchen wurde nun 10^0 unterhalb des erwarteten Schmelzpunktes in einen Schmelzpunktsblock gebracht, der mit einer Geschwindigkeit von 1^0 pro Minute erhitzt wurde. Beim beginnenden Sintern wurde das zweite Röhrchen und schliesslich kurz vor dem Schmelzen die dritte Probe eingeführt. Auf diese Weise konnten auf $0,5-1^0$ reproduzierbare Schmelzpunkte erhalten werden. Die Resultate sind in Figur B zusammengefasst. Eine Bestimmung der Mischschmelzpunkte im Schmelzpunktsmikroskop liess sich nicht durchführen.

Die Resultate der Schmelzpunktsbestimmungen sind in der Fig. B graphisch dargestellt. Es geht daraus hervor, dass die Trinitro-benzolate von 4- und 5-Methyl-azulen (3 bzw. 1a) miteinander keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben, während die Mischungen der 5- und 6-Methyl-azulen-trinitro-benzolate (1a bzw. 2) eine solche zeigen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Rückschlüsse auf die Natur der in den einzelnen Präparaten von 5-Methyl-azulen (1b—1f) vorhandenen Beimengungen zu ziehen. Die Schmelzpunkte der aus dem „5“-Methyl-indan erhaltenen Präparate (1e und 1f) liegen auf der Kurve 1a \rightarrow 3 und enthalten beträchtliche Mengen von 4-Methyl-azulen. Wahrscheinlich ist demnach das aus Chlormethyl-indan her-

gestellte „5“-Methyl-indan ein Gemisch von 4- und 5-Methyl-indan. Die durch Ringerweiterung gewonnenen Präparate andererseits (1b, 1c, 1d) enthalten als Verunreinigung wechselnde Mengen von 6-Methyl-azulen.

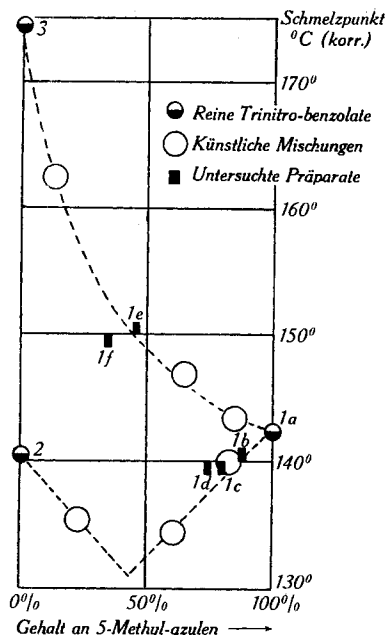


Fig. B.

Mischschmelzpunktsdiagramme.

(Für die Bedeutung der Zeichen: 1a—1f, 2, 3; vgl. Tabelle A).

Abschliessend kann also festgestellt werden:

1. Das von *Sorm* beschriebene Präparat ist offenbar reines 5-Methyl-azulen.

2. Das von *Arnold* mit Vorbehalt als 6-Methyl-azulen bezeichnete Produkt ist wahrscheinlich ein mit wenig 6-Methyl-Verbindung verunreinigtes 5-Methyl-azulen.

3. Das von *Plattner* und *Roniger* aus „5“-Methyl-indan hergestellte Azulen-Präparat dürfte ein Gemisch von etwa gleichen Teilen 4- und 5-Methyl-azulen sein. Das gleiche gilt wahrscheinlich auch für die von *Arnold* aus dem gleichen Ausgangsmaterial erhaltenen Präparate.

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