

115. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene¹⁾.82. Mitteilung²⁾.**Die Ultraviolett-Absorptionsspektren der fünf Monomethyl- und einiger mehrfach substituierter Azulene**

von Pl. A. Plattner und E. Heilbronner.

(17. III. 48.)

Die sehr charakteristischen Absorptionsbanden der Azulene im sichtbaren Bereich sind, seit dem Beginn unserer Untersuchungen auf diesem Gebiete, laufend für alle neu hergestellten Azulene wenigstens qualitativ bestimmt worden. Aus diesen Untersuchungen konnten einige, für die Identifizierung der Azulene wertvolle, empirische Regeln über den Einfluss der Stellung von Substituenten auf die Absorption der Azulene abgeleitet werden³⁾. Vor kurzem haben wir ferner einige bei quantitativen Messungen erzielte Absorptionskurven bekanntgegeben, wobei im wesentlichen die Ergebnisse der qualitativen Bestimmungen bestätigt wurden⁴⁾.

Demgegenüber ist über die U.V.-Absorptionskurven der Azulene bis jetzt wenig bekannt geworden. Genaue Messungen an Azulen, Guaj-azulen und Vetiv-azulen⁵⁾ wurden in einer kurz nach der ersten Synthese des Azulens⁶⁾ publizierten Arbeit mitgeteilt. Es ergab sich dabei, dass die Azulene sehr charakteristische U.V.-Absorptionskurven mit einer Vielzahl von Banden aufweisen, die stark an die Kurven aromatischer Kohlenwasserstoffe, insbesondere der Naphthaline, erinnern. In dieser ersten Arbeit finden sich auch Angaben über die vor 1937, zum Teil nach der *Hartley-Baly*'schen Schwellenwertmethode⁷⁾ oder andern, nur qualitativen, Verfahren aufgenommenen Spektren.

Seit dieser Zeit sind von uns noch die U.V.-Absorptionskurven von 1,4-Dimethyl-azulen⁸⁾, sowie von 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure und deren Ester⁹⁾ bekanntgegeben worden, während *Schechter*

¹⁾ Da in der Reihe „Zur Kenntnis der Sesquiterpene“ seit einiger Zeit die Arbeiten, welche das Azulen-Gebiet behandeln und keinen direkten Zusammenhang mit der Chemie der Sesquiterpene besitzen, sehr stark vertreten sind, haben wir es als gegeben erachtet, den Titel in obiger Weise zu erweitern.

²⁾ 81. Mitt. Helv. **31**, 501 (1948).

³⁾ Vgl. Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941) und Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, Helv. **30**, 1320 (1947).

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

⁵⁾ B. Susz, A. St. Pfau und Pl. A. Plattner, Helv. **20**, 469 (1937).

⁶⁾ Pl. A. Plattner und A. St. Pfau, Helv. **20**, 224 (1937).

⁷⁾ W. N. Hartley, Soc. **47**, 685 (1885).

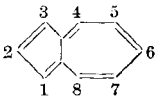
⁸⁾ Pl. A. Plattner und L. Lemay, Helv. **23**, 897 (1940).

⁹⁾ Pl. A. Plattner und H. Roniger, Helv. **25**, 1077 (1942).

und *Haller*¹⁾ über Pyreth-azulen, und *Arnold*²⁾ über 5- bzw. 6-Methyl-azulen³⁾ berichteten. Speziell zu erwähnen sind aus neuerer Zeit noch die von *Heilbronner* und *Wieland* durchgeführten Messungen der U.V.-Absorption des Azulens⁴⁾ in Dampfform.

In der vorliegenden Arbeit soll nun über die U.V.-Absorptionsspektren der fünf Monomethyl-azulene und einiger mehrfach substituierter Azulene berichtet werden, die in den letzten Jahren, grösstenteils von unserer Arbeitsgruppe, synthetisiert wurden. Über die Herkunft der verwendeten Azulene orientiert die Tabelle A.

Tabelle A.

Fig.		Herkunft
1	Azulen.	<i>Pl. A. Plattner</i> u. <i>A. St. Pfau</i> Helv. 20 , 224 (1937)
2	1-Methyl-	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>J. Wyss</i> Helv. 24 , 483 (1941)
3	2-Methyl-	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>J. Wyss</i>
3	2-Isopropyl- . . .	<i>Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Wyss</i> und <i>R. Sandrin</i> Helv. 30 , 690 (1947)
4	4-Methyl-	<i>A. St. Pfau</i> u. <i>Pl. A. Plattner</i> Helv. 19 , 867 (1936)
5	5-Methyl-	<i>F. Šorm</i> ⁵⁾ Chemický Obzor 21 , 23 (1946)
		<i>Pl. A. Plattner, A. Fürst</i> und <i>A. Studer</i> Helv. 30 , 1091 (1947)
6	6-Methyl-	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>A. Studer</i> Helv. 29 , 1432 (1946)
7	1,2-Dimethyl- . .	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>J. Wyss</i> Helv. 24 , 483 (1941)
7	1,4-Dimethyl- . .	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>J. Wyss</i> Helv. 23 , 907 (1940)
8	4,8-Dimethyl- . .	<i>Pl. A. Plattner</i> und <i>J. Wyss</i> Helv. 24 , 483 (1941)
9	1,3,4,8-Tetra-methyl	<i>Pl. A. Plattner, A. Fürst</i> und <i>H. Schmid</i> Helv. 28 , 1647 (1945)
10	2-Phenyl-	<i>Pl. A. Plattner, R. Sandrin</i> und <i>J. Wyss</i> Helv. 29 , 1604 (1946)
10	Indeno-[2,1':1,2]-	<i>H. Roniger</i> , Diss. E.T.H. 1943

Die U.V.-Absorptionsspektren sind in der üblichen Weise als „log ϵ gegen λ'' -Kurven über den Bereich von log $\epsilon = 2$ bis log $\epsilon = 5$ dargestellt ($\epsilon = c \cdot l \cdot \log J_0/J$). Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Petroläther verwendet. Die Zahl der pro Kurvenzug bestimmten Messpunkte ergibt sich aus der Betrachtung der Fig. 1 (Azulen), in der alle diese Punkte eingezeichnet wurden. Der klaren Darstellung wegen wurden diese bei allen weiteren Kurven weggelassen. In den Figuren 2—10 wurde jeweils das Spektrum des Azulens (Fig. 1) als feine, punktierte Linie eingezeichnet, um eine leichtere Orientierung über die durch die Substitution eingetretenen Verschiebungen zu erlauben.

¹⁾ *M. S. Schechter* und *H. L. Haller*, Am. Soc. **63**, 3507 (1941).

²⁾ *H. Arnold*, B. **76**, 777 (1943).

³⁾ Diese Spektren, die mit geringer Dispersion aufgenommen wurden, zeigen keine Auflösung der Banden in Feinstruktur. Zur Frage der Reinheit der verwendeten Präparate vergleiche: *Pl. A. Plattner, E. Heilbronner* und *A. Fürst*, Helv. **30**, 1100 (1947).

⁴⁾ *E. Heilbronner* und *K. Wieland*, Helv. **30**, 947 (1947).

⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. *F. Šorm* für die Überlassung eines Präparates von reinem 5-Methyl-azulen.

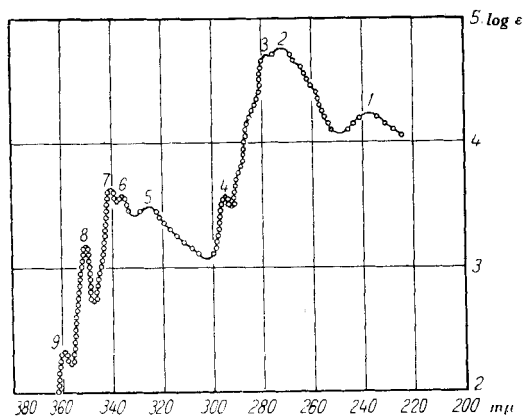


Fig. 1. Azulen.

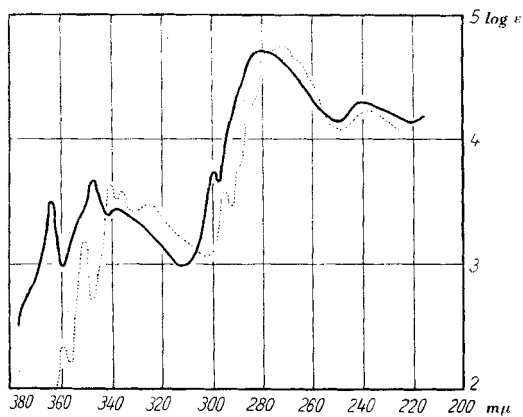


Fig. 2. 1-Methyl-azulen.

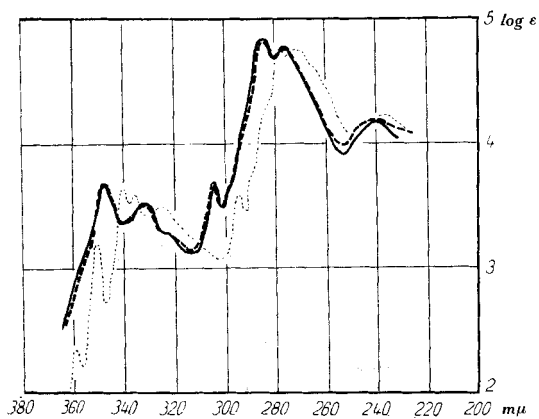


Fig. 3.

..... 2-Methyl-azulen.

—— 2-Isopropyl-azulen.

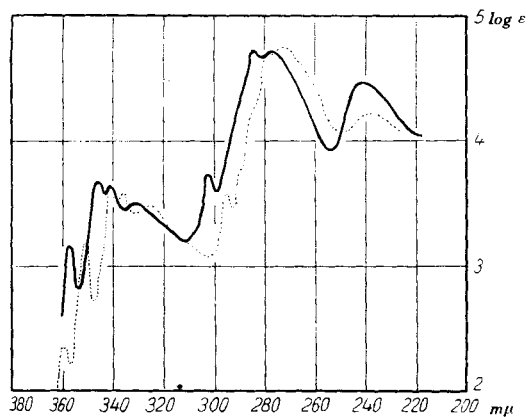


Fig. 4. 4-Methyl-azulen.

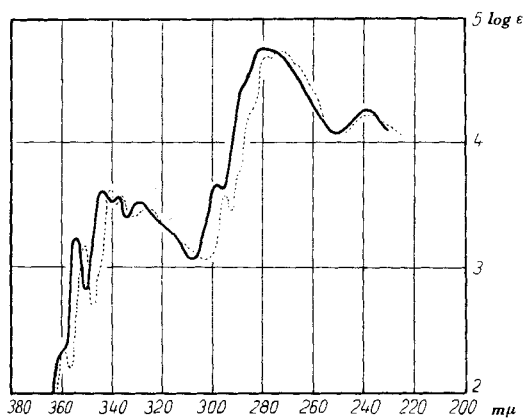


Fig. 5. 5-Methyl-azulen.

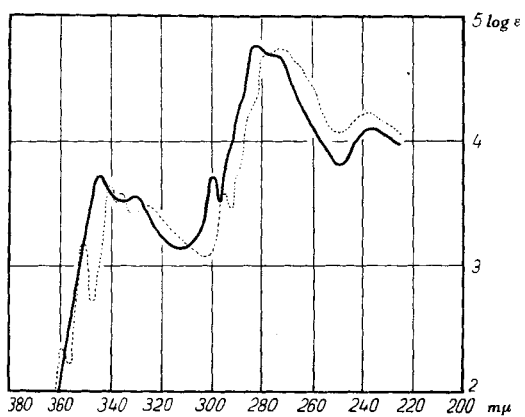


Fig. 6. 6-Methyl-azulen.

Einfach alkyl-substituierte Azulene.

Die Absorptionskurven des Azulens¹⁾, der fünf Monomethyl-azulene und des 2-Isopropyl-azulens sind in den Figuren 1—6 dargestellt. Die Betrachtung dieser Kurven zeigt, dass im Gegensatz zu den im sichtbaren Bereich gemachten Erfahrungen²⁾ die Substitution durch eine Methyl-Gruppe die U.V.-Absorption durchwegs nach längeren Wellen verschiebt. Auch hier findet man aber, besonders im Gebiet von 300—380 m μ , einen deutlichen Unterschied zwischen den im 5-Ring und den im 7-Ring substituierten Derivaten. Dabei sind, ähnlich wie bei den Absorptionsspektren im Sichtbaren, die im 7-Ring substituierten Methyl-azulene einander und dem Azulen auffallend ähnlich, während die im 5-Ring eine Methyl-Gruppe tragenden Azulene sich deutlich von den anderen unterscheiden. Die grössten Abweichungen findet man wieder beim 1-Methyl-azulen, wobei vor allem die sehr kräftige Bande bei 364 m μ auffällt (vgl. Fig. 2). Zu bemerken ist ferner, dass das 2-Methyl-azulen im U.V., im Gegensatz zum Sichtbaren, keine Verdoppelung der Banden zeigt. Dies ist wahrscheinlich auf eine zu geringe Auflösung und auf den Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen.

Dass das sichtbare Spektrum der Azulene nur vom Ort der Substitution durch eine Alkyl-Gruppe, nicht aber von deren Grösse abhängt, wurde bereits früher gezeigt³⁾. Die Fig. 3 in der die Absorptionsspektren des 2-Methyl-azulens und des 2-Isopropyl-azulens abgebildet sind, zeigt, dass dies auch für die U.V.-Absorptionskurven gilt. Die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen ist befriedigend.

Mehrfach alkyl-substituierte Azulene.

Als Beispiele für mehrfach substituierte Azulene sind die Spektren von 1,2-, 1,4-⁴⁾ und 4,8-Dimethyl-, sowie von 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen angeführt (Fig. 7—9). Bei mehrfacher Substitution werden die Abweichungen vom Spektrum des Azulens erwartungsgemäss grösser. Sie lassen sich jedoch nicht, wie es bei den Verschiebungen der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet weitgehend der Fall ist, additiv aus den Einflüssen der einzelnen Gruppen errechnen.

Als besonders gross erweist sich auch hier der Einfluss der Substitution in Stellung 1, indem sowohl das 1,2-Dimethyl-, als auch das 1,4-Dimethyl-azulen (vgl. Fig. 7) ähnliche Spektren wie das

¹⁾ Die hier wiedergegebene Kurve wurde nach der für diese Untersuchung verwendeten Standard-Methode neu aufgenommen. Sie stimmt praktisch mit der von B. Susz, A. St. Pfau und Pl. A. Plattner, *Helv.* **20**, 469 (1937), angegebenen überein.

²⁾ Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, *Helv.* **30**, 910 (1947).

³⁾ Pl. A. Plattner und A. Fürst, *Helv.* **28**, 1636 (1945).

⁴⁾ Neuaufnahme; stimmt mit der früher (*Helv.* **23**, 897 (1940)) angegebenen Kurve innerhalb der Fehlergrenzen überein.

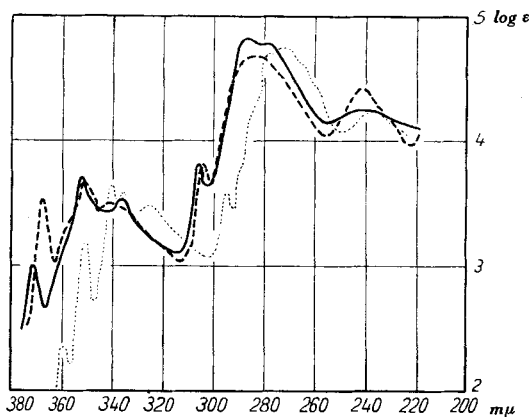


Fig. 7.

— 1,2-Dimethyl-azulen - - - - - 1,4-Dimethyl-azulen

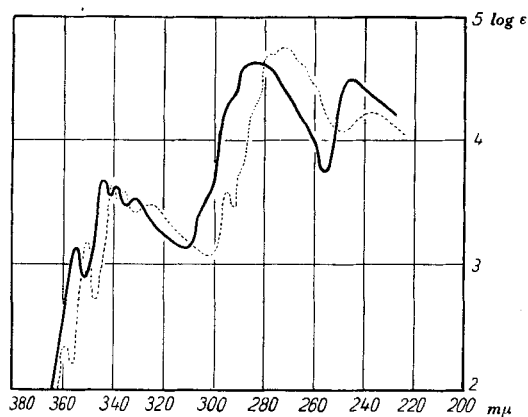


Fig. 8. 4,8-Dimethyl-azulen

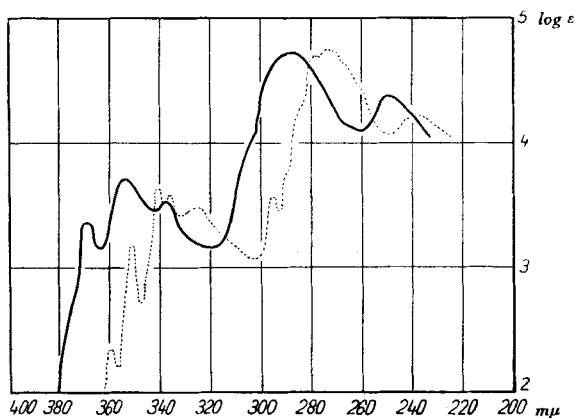


Fig. 9. 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen

1-Methyl-azulen (Fig. 2) besitzen. Interessanterweise weicht ferner das Spektrum des (disubstituierten) 4,8-Dimethyl-azulens (Fig. 8) weniger von demjenigen des unsubstituierten Azulens ab, als dasjenige des nur einfach substituierten 4-Methyl-azulens (Fig. 4). 1,3,4,8-Tetramethyl-azulen mit seiner zweifachen Besetzung der stark nach Rot verschiebenden 1-Stellung (Fig. 9) zeigt seinerseits kaum eine stärkere Abweichung gegenüber Azulen, als das nur einfach substituierte 1-Methyl-azulen.

Alle diese noch unübersichtlichen Befunde bewirken, dass auch den nur visuell und qualitativ bestimmten Absorptionsspektren im Sichtbaren, dank der ihnen eigenen, stark ausgeprägten Regelmässigkeiten¹⁾, eine weit grössere Bedeutung zur Identifizierung der Azulene zukommt, als den quantitativen Messungen im Ultraviolett.

Phenyl-substituierte Azulene.

Die Einführung ungesättigter Gruppen oder die Konjugation mit aromatischen Ringsystemen ergibt erwartungsgemäss neue charakteristische Spektren, wie in Fig. 10 am Beispiel des 2-Phenyl- und des Indeno-[2',1':1,2]-azulens²⁾ (I) gezeigt wird.

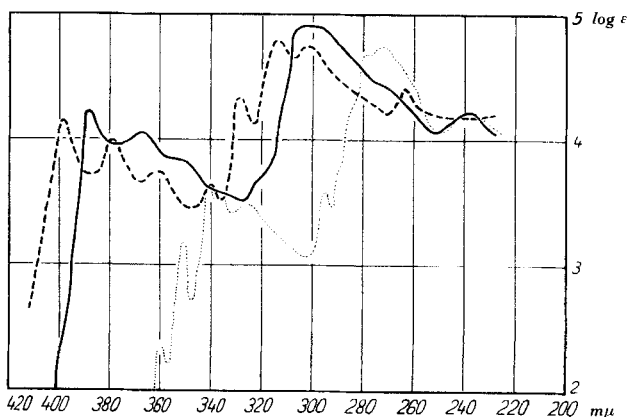
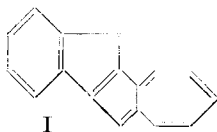


Fig. 10.

— 2-Phenyl-azulen - - - - - Indeno-azulen

Für eine eingehendere Diskussion dieser Einflüsse ist jedoch das vorliegende Material ungenügend.

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

²⁾ Bezifferung nach R. Stelzner und H. Kuh, *Literaturregister der Organ. Chem.* **3**, 21 (1921).

Tabelle B.

Azulen und einfach alkyl-substituierte Azulene.

Nr.	Azulen Fig. 1		1-Methyl-azulen Fig. 2		2-Isopropyl-azulen Fig. 3	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
1	238	4,22	240	4,30	240	4,18
2	273	4,74	280	4,61	276	4,79
3	279	4,69	—	—	284	4,85
4	295	3,58	299	3,74	303	3,68
5	326	3,48	338	3,46	332	3,54
6	336	3,58	—	—	—	—
7	341	3,64	347	3,68	347	3,69
8	351	3,18	364	3,50	—	—
9	359	2,34	—	—	—	—

Nr.	2-Methyl-azulen Fig. 3		4-Methyl-azulen Fig. 4		5-Methyl-azulen Fig. 5		6-Methyl-azulen Fig. 6	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
1	240	4,27	241	4,47	238	4,22	237	4,12
2	275	4,77	276	4,71	279	4,78	283	4,77
3	284	4,83	284	4,72	—	—	—	—
4	304	3,80	302	3,74	298	3,65	299	3,72
5	333	3,52	332	3,50	327	3,46	331	3,56
6	—	—	341	3,64	338	3,53	—	—
7	347	3,70	346	3,69	343	3,58	344	3,73
8	—	—	357	3,16	353	3,25	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—

 λ in $m\mu$ **Tabelle C**

Mehrfach alkyl-substituierte Azulene.

Nr.	1,2-Dimethyl- azulen Fig. 7		1,4-Dimethyl- azulen Fig. 7		4,8-Dimethyl- azulen Fig. 8		1,3,4,8-Tetramethyl- azulen Fig. 9	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
1	240	4,25	241	4,43	246	4,52	249	4,39
2	278	4,78	283	4,68	283	4,64	287	4,73
3	286	4,83	—	—	—	—	—	—
4	306	3,80	304	3,80	—	—	—	—
5	336	3,53	341	3,51	331	3,53	338	3,53
6	—	—	—	—	339	3,63	—	—
7	353	3,70	351	3,69	344	3,69	354	3,72
8	373	3,00	367	3,54	355	3,13	369	3,36
9	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle D.
Phenyl-substituierte Azulene.

Nr.	1-Phenyl-azulen Fig. 10		Indeno-azulen Fig. 10	
	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
1	238	4,23	264	4,41
2	302	4,93	302	4,75
3	—	—	314	4,80
4	—	—	329	4,34
4a	—	—	341	3,64
5	354	3,85	362	3,75
6	368	4,06	379	4,00
7	389	4,24	399	4,16
8	—	—	—	—
9	—	—	—	—

Tabellarische Zusammenstellung der Messresultate.

In den vorstehenden Tabellen B, C und D sind die genauen Werte für λ und $\log \epsilon$ der Maxima der einzelnen Absorptionskurven (Inflexionen wurden nicht berücksichtigt) zusammengestellt. Die Maxima des Azulens sind von 1 bis 9 numeriert (siehe Fig. 1) und die Banden der anderen Azulene denselben zugeordnet. Eine physikalische Bedeutung liegt dieser Zuordnung nicht zugrunde, sie soll nur den Vergleich der einzelnen Spektren erleichtern.

Experimenteller Teil.

Apparatur und Methode.

Alle Spektren wurden mit einem *Hilger*-Quarzspektrographen (Typ Medium) und unter Verwendung eines Wolframbogens als Lichtquelle auf *Ilford*-Panchromatic-Platten aufgenommen. Ein *Spekker*-Photometer (*Hilger*) diente zur Schwächung des Lichtes für das Vergleichsspektrum. Die Punkte gleicher Intensität wurden visuell an der stark vergrößerten Projektion der Spektren bestimmt und auf der photographischen Platte mit einer Nadel eingeritzt. Die zu der Lage dieser Punkte gehörigen Wellenlängen wurden an einer gleichzeitig aufgenommenen Wellenlängenskala bestimmt, die gegen das Spektrum des Wolframfunktens verifiziert wurde.

Von allen angeführten Azulenen wurden Lösungen (in Petroläther) folgender Konzentrationen hergestellt: $1,00 \cdot 10^{-3}$, $2,00 \cdot 10^{-4}$, $4,00 \cdot 10^{-5}$ und $8,00 \cdot 10^{-6}$ molar. Bei der Verwendung von Quarzküvetten der unveränderlichen Längen 1,00 cm, 2,00 cm, 5,00 cm und 10,00 cm war es möglich, den Bereich $\log \epsilon = 2$ bis $\log \epsilon = 5$ (in Schritten von je 0,05 Einheiten) zu durchlaufen, ohne das *Spekker*-Photometer auf kleinere D-Werte¹⁾ als 0,9 einstellen zu müssen. Infolge des dadurch bedingten grösseren Kontrastes zwischen Absorptionsspektrum und Vergleichsspektrum wurde die visuelle Auswertung wesentlich vereinfacht.

¹⁾ D = $\log J_0/J$.

Herstellung der Lösungen.

Die Azulene wurden als Trinitro-benzolate eingewogen und an einer kleinen Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität IV nach *Brockmann*) mit Petroläther chromatographisch zerlegt. Durch vergleichende Versuche wurde festgestellt, dass die in dieser Weise durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen erhaltenen Konzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode denen entsprechen, die durch direkte Einwaage der freien Azulene erhalten werden.

Der als Lösungsmittel verwendete Petroläther wurde durch fraktionierte Destillation mit einer 150 cm hohen, mit *Raschig*-Ringern gefüllten Kolonne gereinigt. Die aus 25 Litern tiefsiedendem Petroläther erhaltenen Fraktionen vom Siedepunkt 40° bis 41,5° (ungefähr 3,5 Liter) erwiesen sich bis hinunter zu einer Wellenlänge von 218 m μ als vollkommen transparent¹⁾.

Zusammenfassung.

Es werden die U.V.-Absorptionskurven folgender Azulene angegeben: Azulen, 1-Methyl-, 2-Methyl-, 2-Isopropyl-, 4-Methyl-, 5-Methyl-, 6-Methyl-, 1,2-Dimethyl-, 1,4-Dimethyl-, 4,8-Dimethyl-, 1,3,4,8-Tetramethyl-, 2-Phenyl- und Indeno-[2',1':1,2]-azulen. Die Werte für λ und $\log \epsilon$ der Maxima sind ausserdem in Tabellenform zusammengestellt. Der Einfluss der Substitutionen auf die Absorption wird kurz diskutiert.

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

116. Zur Kenntnis der Triterpene.

127. Mitteilung²⁾

Überführung des Taraxasterols in Hetero-lupan

von G. Lardelli und O. Jeger.

(17. III. 48.)

Die in der Literatur als Taraxasterol und α -Lactuceryl bekannten Alkohole lassen sich leicht aus verschiedenen Kompositenarten isolieren und sind daher seit längerer Zeit mehrmals untersucht worden. Erst die neueren Arbeiten von *S. Burrows* und *J. C. E. Simpson*³⁾, sowie von *G. Hesse*, *H. Eilbracht* und *F. Reicheneder*⁴⁾ brachten einigen Aufschluss über diese Verbindungen. Die beiden Arbeitsgruppen haben übereinstimmend das Taraxasterol und das α -Lactuceryl als einwertige, pentacyclische Alkohole C₃₀H₅₀O mit einer

¹⁾ Die verschiedenen, in der Literatur angegebenen Vorschriften zur Herstellung von spektroskopisch reinem Petroläther mit Hilfe von Oleum, Salpetersäure etc. erwiesen sich als unbrauchbar.

²⁾ 126. Mitt. Helv. **31**, 498 (1948).

³⁾ Soc. **1938**, 2042.

⁴⁾ A. **546**, 233 (1941).