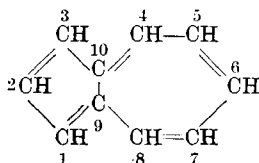


64. Etudes sur les matières végétales volatiles VI ¹⁾.
 Sur les spectres d'absorption de l'azulène, du gaïazulène et du
 vétivazolène

par B. Susz, Alexandre St. Pfau et Pl. A. Plattner.

(1. IV. 37.)

Ce travail a été entrepris dans le but de comparer le spectre
 d'absorption de l'azulène (C₁₀H₈),



que nous avons récemment préparé par synthèse¹⁾, avec ceux du
 S-gaïazolène (probablement 1,4-diméthyl-7-isopropyl-azulène) et du
 vétivazolène (2-isopropyl-4,8-diméthyl-azulène)²⁾, obtenus à partir
 de produits naturels.

Dans l'azulène, les cinq doubles liaisons sont nécessairement
 situées dans le noyau du bicyclo-[0,3,5]-décapentaène-(1,3,5,7,9).
 Pour les alcoyl-azulènes, cette disposition des liaisons nous semblait
 également très probable, mais une position semi-cyclique d'une ou
 plusieurs doubles liaisons n'était cependant pas exclue. En raison
 des possibilités de transposition [*Ruzicka* et *Haagen-Smit*³⁾] ont obtenu
 à partir de plusieurs azulènes purs de l'acétone et de l'acide isobuty-
 rique], il semble difficile de trancher cette question par voie chi-
 mique. L'étude des spectres d'absorption était donc particulièrement
 indiquée.

Dès le début de l'étude des azulènes⁴⁾ on s'est intéressé à leur
 absorption.

Les anciens travaux ont été souvent faits sur des huiles essen-
 tielles ou sur des azulènes non purifiés et ne peuvent donner ainsi
 que des renseignements incomplets sur les spectres d'absorption.
*C. Wolff*⁵⁾ signale l'absorption de l'essence de camomille. *K. Hock*⁶⁾,

¹⁾ Ve communication: *Pl. Plattner* et *A. Pfau*, *Helv.* **20**, 224 (1937).

²⁾ *A. Pfau* et *Pl. Plattner*, *Helv.* **19**, 858 (1936). La constitution du vétivazolène
 a pu être confirmée depuis par sa synthèse; ce travail sera publié ultérieurement.

³⁾ *Helv.* **14**, 1111 (1931).

⁴⁾ Conformément à l'usage, nous désignerons par azulènes les hydrocarbures colorés
 retirés des huiles essentielles et dont la couleur est bleue ou violette. Au sens restreint,
 le mot azulène désignera l'hydrocarbure C₁₀H₈.

⁵⁾ *Pharm. Ztg.* N° 82, (1878).

⁶⁾ *Arch. Pharm.* **221**, 17 (1883).

d'une part, *Tschirch* et *Hohenadel*¹⁾, d'autre part, ont constaté l'identité de l'absorption dans la région visible de fractions colorées retirées d'un grand nombre d'huiles essentielles. *R. E. Kremers*²⁾ a étudié le spectre d'absorption dans l'ultra-violet du chamazulène (cinq maxima). Mais cet auteur n'a pas mesuré le coefficient d'absorption et ne donne pas de détails expérimentaux. Sa courbe d'absorption ne concorde pas avec celle qui a été déterminée plus tard par *Ruzicka* et *Haagen-Smit* pour le chamazulène. *Herzenberg* et *Ruhemann*³⁾ ont étudié dans la région visible l'absorption du gurjunazulène (soit du S-gaïazulène) en solution dans l'alcool absolu (concentration inconnue); ils ont mesuré quatre maxima d'absorption. *Schlaepfer* et *Stadler*⁴⁾ ont extrait du goudron de cuprène un azulène $C_{14}H_{16}$ présentant un spectre semblable à celui d'autres azulènes⁵⁾.

De nouvelles recherches qualitatives ont été faites ensuite par *Ruzicka* et *Rudolph*⁶⁾ qui ont comparé les spectres d'absorption du S-gaïazulène et du chamazulène dissous dans l'hexane et en ont conclu à l'identité des deux spectres. Dans un travail ultérieur, *Ruzicka* et *Haagen-Smit*⁷⁾ ont repris l'étude de ces deux azulènes et ont déterminé de nouveau leur absorption par une méthode quantitative et beaucoup plus sensible qui leur a permis de constater une différence entre les deux composés. D'après les courbes d'absorption, données par ces auteurs pour la région comprise entre 310 et 370 m μ , le S-gaïazulène et le chamazulène présentent bien les mêmes maxima principaux, mais les deux courbes ne peuvent être amenées à coïncider. Les logarithmes du coefficient d'absorption diffèrent en effet, pour une même longueur d'onde, de 0,2 à 0,5.

Les spectres du S-gaïazulène, du chamazulène et du lactarazulène ont été comparés dans la région visible par *H. Willstaedt*⁸⁾ (méthode oculaire) qui a déterminé pour les trois hydrocarbures dissous dans l'éther de pétrole et dans l'éther cinq maxima identiques dont deux seulement concordent avec les valeurs données par *Herzenberg* et *Ruhemann*.

Dans la région visible du spectre, les longueurs d'onde des bandes d'absorption données par *Willstaedt* sont seules à retenir; les coefficients d'absorption correspondants ne sont pas connus. Dans l'ultra-violet, seules les courbes de *Ruzicka* et *Haagen-Smit* sont d'une précision suffisante.

Toutes ces recherches montrent que les spectres d'absorption des azulènes étudiés soit dans le visible, soit dans l'ultra-violet, sont

¹⁾ Arch. Pharm. **233**, 259 (1895).

³⁾ B. **58**, 2253 (1925).

²⁾ Am. Soc. **45**, 717 (1923).

⁴⁾ Helv. **9**, 185 (1926).

⁵⁾ Cité par *Ruzicka* et *Rudolph*, Helv. **9**, 125 (1926).

⁶⁾ Helv. **9**, 118 (1926).

⁷⁾ Helv. **14**, 1104 (1931).

⁸⁾ B. **68**, 333 (1935).

assez semblables. Ce sont des études comparatives, autant que possible quantitatives, qui pourront donner des résultats nouveaux et concluants.

Nous avons étudié l'absorption de l'azulène et du vétivazulène, préparés dernièrement, ainsi que celle du S-gaïazulène. Les mesures ont été effectuées en solution dans l'hexane.

La méthode utilisée et tous les détails qui s'y rapportent sont décrits dans la partie expérimentale. Les résultats quantitatifs obtenus dans l'ultra-violet sont résumés dans les courbes 1 à 3 et dans le tableau 1.

Tableau 1¹⁾.

	Azulène		Vétivazulène		S-Gaïazulène	
	$\lambda_{(m\mu)}$	log k	$\lambda_{(m\mu)}$	log k	$\lambda_{(m\mu)}$	log k
1er maximum	353	3,5	—	—	—	—
2ème „	340	4,0	350	4,1	367	4,1
3ème „	326	3,9	336	3,9	351	4,1
4ème „	296	3,9	308	4,1	304	4,5
5ème „	272	5,1	290	5,1	286	5,0

Les maxima observés dans la région visible pour l'azulène et le S-gaïazulène sont comparés dans le tableau 2.

Tableau 2.

Maxima	Intensité	Azulène	S-Gaïazulène	Déplacement	
		$\lambda_{(m\mu)}$	$\lambda_{(m\mu)}$	(m μ)	(cm ⁻¹)
1	forte	699	736	37	730
2	faible	664 ²⁾	697	33	730
3	assez forte	633	663	30	720
4	faible	604	633	29	760
5	assez forte	580	604	24	690
6	faible	557	581	24	750
7	faible	536	557	21	710
8	faible	516	—	—	—

Pour le vétivazulène, l'absorption dans le visible a l'allure suivante: absorption continue jusqu'à 665 m μ environ, minimum très marqué à 662 m μ suivi d'une série de maxima quelquefois peu nets à 648 (intensité forte), 630 (assez forte), 612 ? (très faible), 592 (forte), 582 (forte) et 546 m μ (forte).

¹⁾ Quelques-unes des valeurs données se rapportent à des points d'inflexion, qui n'ont pas été tous portés sur le tableau. Un maximum très faible semble exister pour l'azulène vers 280 m μ .

²⁾ Cette bande se dédouble en deux maxima situés à 668 et 660 m μ .

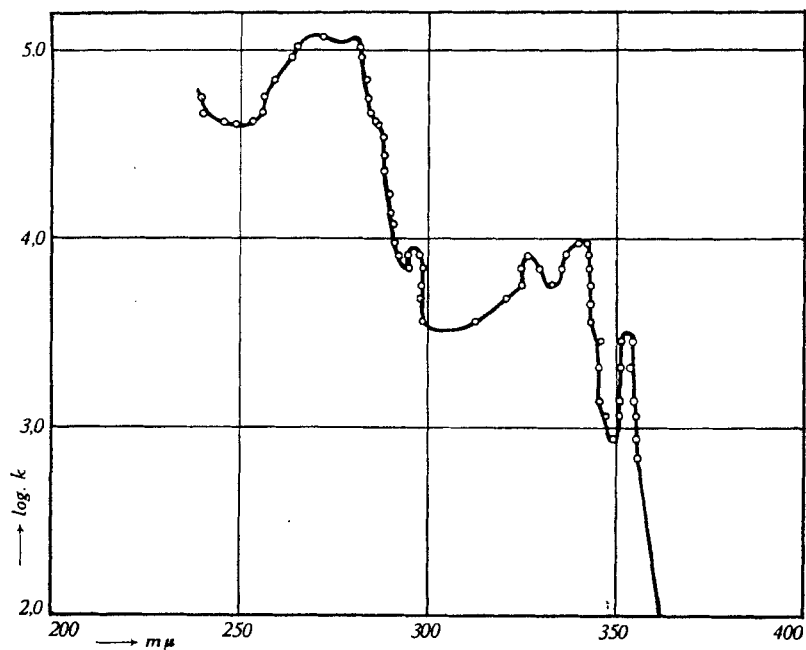


Fig. 1. Azulène.

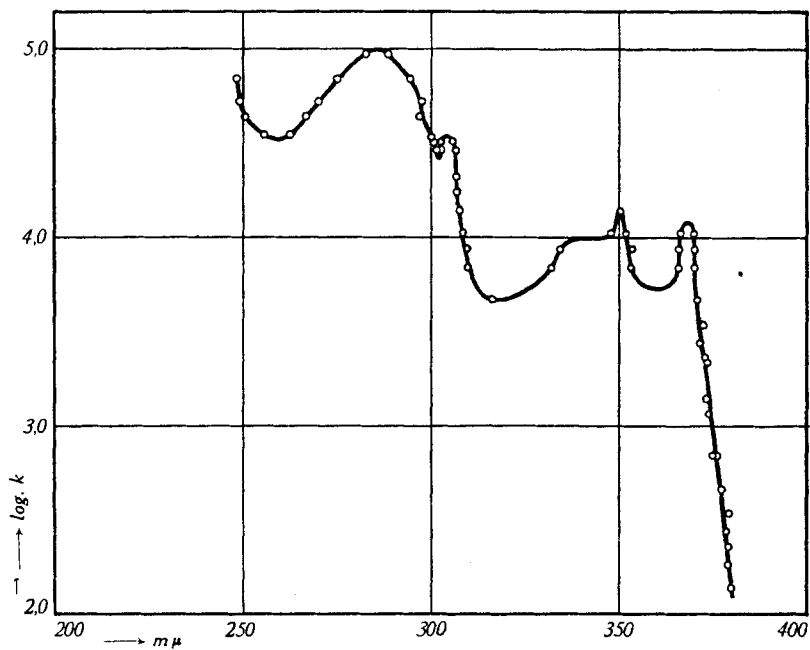


Fig. 2. S-Gaiazulène.

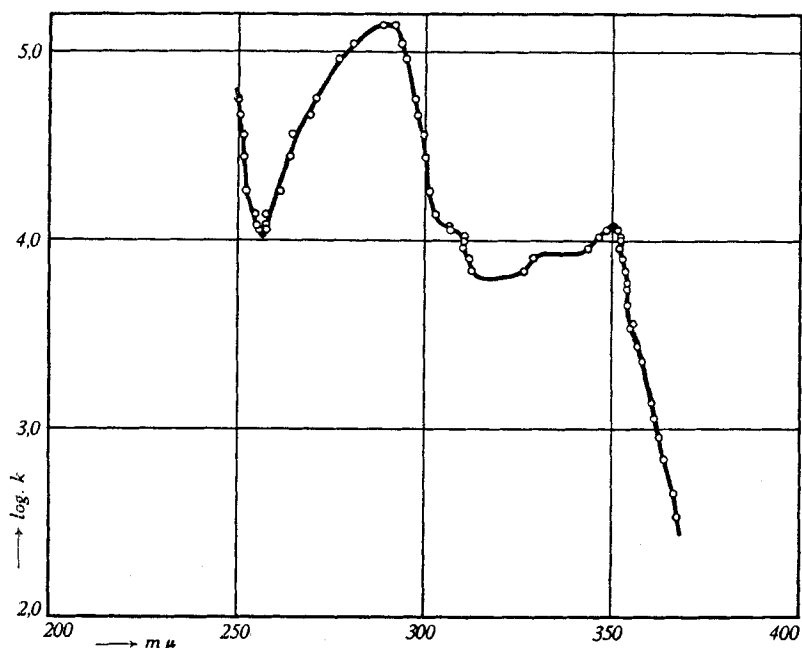


Fig. 3. Vétivazulène.

Les relations d'intensité données pour le spectre visible n'ont qu'une valeur subjective. L'étude photographique quantitative de l'azulène dans le visible nous a montré que ces bandes sont peu marquées. Le logarithme du coefficient d'absorption ($\log k$), qui est inférieur à 0,8 entre 370 et 410 $m\mu$, s'élève à 2,4 vers 500 $m\mu$. La variation du $\log k$ entre maxima et minima successifs est en moyenne de 0,1, la valeur du $\log k$ étant elle-même d'environ 2,9.

DISCUSSION DES RÉSULTATS.

L'azulène et le S-gaiiazulène ont des spectres très semblables. Dans l'ultra-violet, l'absorption du vétivazulène se rapproche également beaucoup de celle des deux autres azulènes. Dans le visible, par contre, cet hydrocarbure, qui a une couleur violette nettement différente de la couleur bleue des deux autres, a aussi une absorption différente. D'une manière générale, l'azulène est un peu plus riche en bandes et le vétivazulène a un spectre moins détaillé et moins net.

Dans l'ultra-violet, l'allure des courbes d'absorption des trois azulènes étudiés est la même. L'absorption augmente rapidement vers 370 $m\mu$; pour les trois azulènes, le minimum voisin de 310 $m\mu$ présente une pente beaucoup plus rapide vers les courtes longueurs d'onde, enfin, le dernier minimum étudié, qui est le plus marqué, est suivi vers les courtes longueurs d'onde d'un nouvel accroissement considérable de l'absorption. Les intensités des maxima, mesurées par la valeur du logarithme du coefficient d'absorption, sont presque les mêmes pour les trois courbes.

La position des maxima dans l'ultra-violet est régulièrement déplacée vers les grandes longueurs d'onde en passant de l'azulène aux autres composés; ce déplacement est de 8 à 27 $m\mu$ (840 à 2290 cm^{-1}). D'après les recherches de *Morton* et de *Gouveia*¹⁾ les spectres d'absorption du naphthalène et du cadalène (1,6-diméthyl-4-isopropyl-naphthalène) sont assez semblables entre eux et présentent l'un par rapport à l'autre un déplacement de 5 à 15 $m\mu$ vers les grandes longueurs d'onde au profit du dérivé alcoylé. Ce rapprochement est d'autant plus intéressant que le naphthalène est un isomère de l'azulène et que le cadalène possède les mêmes substituants que le S-gaïazulène et le vétivazulène.

Les trois maxima (368, 351 et 304 $m\mu$) ainsi que les trois minima principaux (361 317 et 303 $m\mu$) du S-gaïazulène (ou éventuellement du chamazulène) mesurés sur les courbes de *Ruzicka* et *Haugen-Smit*²⁾ correspondent bien à ceux que nous avons observés (367, 351 et 304 $m\mu$; 360, 316 et 303 $m\mu$). Un épaulement très net de notre courbe correspond aux maxima très faibles vers 340 $m\mu$. Nos $\log k$ sont d'environ 0,6 plus forts que ceux de ces auteurs.

L'analogie des spectres de l'azulène et du S-gaïazulène est encore plus marquée dans le visible. Le déplacement des deux spectres, dont la valeur est donnée dans la dernière colonne du tableau 2, est constant; sa valeur est de 730 cm^{-1} en moyenne.

Les valeurs données par *Willstaedt* pour le S-gaïazulène (662, 632, 603, 581 et 556 cm^{-1}) sont pratiquement identiques à celles que nous avons données pour les cinq dernières bandes de ce composé.

Comme nous l'avons indiqué, l'absorption dans le visible du vétivazulène diffère nettement de celle des deux autres composés étudiés. Pour élucider ce point particulier, nous avons l'intention d'étudier prochainement l'influence des groupements alcoylés substitués en différentes positions dans le noyau de l'azulène.

Les hydrocarbures saturés sont transparents pour les longueurs d'onde supérieures à 200 $m\mu$ ³⁾. *Ruzicka* et *Rudolph*⁴⁾ n'ont trouvé pour le dérivé octohydrogéné du S-gaïazulène qu'une absorption très faible dans l'ultra-violet extrême. C'est donc, d'après ces auteurs, dans le système particulier des doubles liaisons de l'azulène qu'il faut rechercher l'origine de l'absorption observée. Bien qu'il soit prématuré de vouloir tirer des conclusions définitives d'un matériel expérimental encore trop restreint, il est intéressant de calculer les différences $\Delta\nu$ entre les fréquences des bandes qui paraissent appartenir à un même groupe. Ces différences sont proportionnelles aux fréquences de vibration dans le groupe absorbant. Le tableau 3 montre que pour l'azulène et le S-gaïazulène ces fréquences $\Delta\nu$ sont les

¹⁾ Soc. 1934, 916.

²⁾ Helv. 14, 1106 (1931).

³⁾ Voir p. ex. Mme *Ramart-Lucas*, Bl. [4], 51, 289 (1932); *Morton* et de *Gouveia*, Soc. 1934, 911.

⁴⁾ Helv. 9, 129 (1926).

mêmes (ce qui signifie que les courbes sont simplement déplacées l'une par rapport à l'autre dans le domaine de longueurs d'onde intéressé) et que pour les bandes du visible ces fréquences $\Delta\nu$ sont remarquablement constantes.

Tableau 3.

Azulène		S-Gaïazulène	
bandes _(mμ)	$\Delta\nu_{(\text{cm}^{-1})}$	bandes _(mμ)	$\Delta\nu_{(\text{cm}^{-1})}$
699—664	760	736—697	760
664—633	720	697—663	730
633—604	760	663—633	720
604—580	680	633—604	750
580—557	730	604—581	670
557—536	700	581—557	740
536—516	720	—	—
340—326	1260	367—351	1240

Pour le calcul des fréquences, la première décimale de la valeur de la longueur d'onde en $m\mu$ a été conservée.

La moyenne des fréquences $\Delta\nu$ dans le groupe de bandes situées dans le visible est de 726 cm^{-1} pour l'azulène et de 733 cm^{-1} pour le S-gaïazulène. Le plus grand écart observé de ces valeurs moyennes est de $2\text{ m}\mu$, ce qui correspond sensiblement à la valeur supérieure des erreurs d'estimation des centres des bandes étudiées. Le déplacement moyen des deux spectres étant de 730 cm^{-1} , leurs maxima ont des longueurs d'onde presque identiques, mais se distinguent par l'intensité. Il est normal de trouver dans les spectres des hydrocarbures des bandes de vibration également distantes.

En résumé:

Les trois spectres étudiés sont très semblables dans l'ultra-violet. Dans le visible, la concordance entre le spectre de l'azulène et celui du S-gaïazulène est également très grande; la différence de fréquences entre les bandes successives montre pour ces deux composés la même valeur constante de 730 cm^{-1} . En conclusion, il est très probable que tous ces corps possèdent le même groupe absorbant, soit le noyau du bicyclo-[0, 3, 5]-décapentaène-(1, 3, 5, 7, 9).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les composés utilisés ont été préparés de la manière suivante:

L'*Hexane* (dissolvant) provient de la maison *Schering-Kahlbaum*. Il a été purifié par traitements successifs à l'acide sulfurique et au permanganate, suivis d'un fractionnement sur du sodium. Son absorption commence à se faire sentir vers $235\text{ m}\mu$ sous une épaisseur de 10 cm .

Le *S-gaïazulène* a été préparé par déshydrogénation de l' α -gurjunène avec du soufre. Le picrate, purifié par plusieurs cristallisations, a été décomposé par adsorption sur

l'oxyde d'aluminium¹⁾, l'hydrocarbure libre distillé et recristallisé dans l'alcool absolu. P. de f. 30,5—31°.

0,1981 gr. de S-gaiazulène ont été dissous dans 100 cm³ d'hexane à 15°. La solution de base a donc une concentration de $1,001 \times 10^{-2}$ Mole/litre.

Le *Vétivazulène* a été obtenu par déshydrogénation avec du sélénium des fractions supérieures de la distillation de l'essence de Vétiver Java. La décomposition du trinitrobenzolate purifié a été faite par adsorption sur l'oxyde d'aluminium et le vétivazulène libéré soumis à une distillation dans le vide suivie d'une cristallisation dans l'alcool absolu. P. de f. 32—33°.

9,945 mgr. de vétivazulène ont été dissous dans 50 cm³ d'hexane à 15°. La solution de base a donc une concentration de $1,004 \times 10^3$ Mole/litre.

L'*Azulène* synthétique a été purifié par recristallisation dans l'alcool absolu. P. de f. 98,5—99°.

6,400 mg d'azulène ont été dissous dans 50 cm³ d'hexane à 15°. La solution de base a donc une concentration de $1,000 \times 10^{-3}$ Mole/litre. Une 2ème solution de concentration $1,00 \times 10^{-2}$ Mole/litre a aussi été préparée pour les recherches dans le spectre visible.

Dans la région ultra-violette du spectre les courbes d'absorption ont été établies par la méthode de *Henri-Scheibe*: comparaison sur la plaque photographique de deux spectres juxtaposés. Le premier de ces spectres est obtenu en faisant traverser par un faisceau lumineux d'intensité I_0 provenant d'une source lumineuse convenable une cuve d'épaisseur s contenant la solution à étudier. L'intensité lumineuse à la sortie de cette cuve devient I . Le second spectre est produit en affaiblissant l'intensité lumineuse I_0 dans un rapport R connu au moyen d'un secteur tournant, puis en faisant traverser par ce faisceau lumineux une cuve d'épaisseur s identique à la précédente où l'on a placé le dissolvant pur. L'intensité lumineuse à la sortie de cette cuve devient I' .

On détermine alors sur la plaque photographique les longueurs d'onde λ pour lesquelles le noircissement des deux spectres est égal. Pour ces longueurs d'onde, on a:

$$I = I' \quad I/I_0 = R$$

tout en tenant compte de l'absorption propre du dissolvant et des réflexions dans l'appareillage.

Si la loi de *Beer-Lambert* est valable, on a pour ces longueurs d'onde:

$$k = \frac{\ln I_0/I}{c \times s} = \frac{\log I_0/I}{0,434 \times c \times s},$$

k étant le coefficient d'absorption moléculaire pour la longueur d'onde λ , c la concentration exprimée en Moles/litre et s l'épaisseur en cm. Nos solutions étant très diluées, la loi de *Beer-Lambert* doit s'appliquer, ce qui se vérifie au cours des mesures où c et s ont varié.

L'appareillage utilisé (provenant de la maison *Zeiss*, Iéna) comprend des cuves de *Scheibe* sans ciment et le système permettant la juxtaposition des spectres est un prisme de *Hüfner* en quartz. Spectrographe *Zeiss*, avec prisme de *Cornu* (dispersion moyenne pour $\lambda = 300 \text{ m}\mu$: 45 \AA/mm.). Plaques *Isodux* de *Herzog*. Les spectrogrammes sont étudiés au moyen du microscope comparateur de *Zeiss*. L'échelle des longueurs d'onde a été vérifiée par le spectre du mercure.

Nous n'avons pas tenu compte de la correction de *Schwartzschild*. En effet, nous utilisons le logarithme du coefficient d'absorption et sa valeur varie de 2 à 5. La correction additive à apporter à sa valeur est dans ce cas négligeable.

Le rapport R du secteur tournant a varié de 10% à 50%, l'épaisseur s de 10 cm. à 0,1 cm. (exceptionnellement 0,02 cm.). Les concentrations utilisées ont été de 10^{-3} et 10^{-4} Mole/litre. La précision de la détermination des longueurs d'onde d'égal noircissement est fonction de l'inclinaison de la courbe d'absorption et de la longueur d'onde elle-même. Elle peut atteindre quelques dixièmes de $\text{m}\mu$.

¹⁾ Helv. 20, 224 (1937).

Dans la région visible du spectre, la courbe d'absorption de l'azulène a été étudiée jusqu'à $630 \text{ m}\mu$ par la même méthode, en utilisant le spectrographe *Zeiss* avec réseau et une source lumineuse continue. Les concentrations utilisées ont été 10^{-2} à 10^{-4} Mole/litre.

Nous avons déterminé par observation directe la position des bandes d'absorption dans la région visible du spectre au moyen du spectrographe *Zeiss* (avec réseau pour vision directe). Ces observations s'étendent jusqu'à $750 \text{ m}\mu$. La précision de la lecture est d'environ $0,1 \text{ m}\mu$, mais le centre des bandes ne peut être estimé avec une précision supérieure à $1 \text{ m}\mu$. Les solutions ont été placées dans une cuve de *Baly* permettant de faire varier l'épaisseur du liquide. Le spectre du néon a servi de référence, et l'on a pris la moyenne de plusieurs séries de lectures.

RÉSUMÉ.

1. Les maxima d'absorption de l'azulène C_{10}H_8 , du S-gaïazulène et du vétivazolène ont été déterminés de 230 à $750 \text{ m}\mu$, ainsi que les courbes d'absorption de ces dérivés dans l'ultra-violet.

2. La différence entre les fréquences des maxima successifs des spectres d'absorption de l'azulène et du S-gaïazulène dans le visible est constante.

3. L'étude de ces spectres d'absorption confirme la présence dans ces trois composés du même groupe absorbant, celui du bicyclo-[0,3,5]-décapentaène-(1,3,5,7,9).

Nous tenons à remercier M. le Professeur *E. Briner*, directeur du Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université, qui a mis à notre disposition l'appareillage utilisé.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève.

Laboratoire de la Maison *L. Givaudan & Cie*, Genève-Vernier.
mars 1937.

65. Augustin Bistrzycki

(1862—1936)

(1. IV. 37.)

Am 5. September 1936 starb in Luzern im 75. Altersjahre Dr. phil. *A. Bistrzycki*, Ehrenprofessor der Universität Freiburg (i. d. Schweiz), der sich sowohl um die chemische Wissenschaft als auch um die Entwicklung des Chemieunterrichtes in der Schweiz in besonderer Weise verdient gemacht hat.

Karl Anton Augustin Bistrzycki wurde am 13. Juni 1862 in Posen geboren. Er war das jüngste von vier Kindern einer angesehenen Kaufmannsfamilie. In seiner Vaterstadt besuchte er das Realgymnasium und bestand am 13. März 1882 das Abiturientenexamen, wobei ihm — eine seltene Auszeichnung — die mündliche Prüfung