

208. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(66. Mitteilung¹⁾).

Über den Einfluss der Substitution auf die Farbe der Azulene; 2-Äthyl-azulen

von Pl. A. Plattner und A. Fürst.

(31. X. 45.)

2-Methyl-azulen ist im Zusammenhang mit Untersuchungen über Farbe und Konstitution der Azulene schon vor längerer Zeit hergestellt worden²⁾. Es erwies sich dabei, dass der Eintritt eines Substituenten in Stellung 2 des Azulen-Kernes eine besondere Beeinflussung der Absorptionsbanden des unsubstituierten Azulens mit sich bringt, die sich in einer starken Vermehrung der Banden und einer Verschiebung der Hauptabsorption nach kürzeren Wellenlängen äussert. 2-Methyl-azulen zeigt deshalb, im Gegensatz zum blauen Azulen $C_{10}H_8$, eine deutlich violette Farbe. Dieser Befund konnte später durch eine Untersuchung des 2-Isopropyl-azulens bestätigt werden³⁾, wobei sich in Übereinstimmung mit den Erfahrungen in anderen Körperklassen ergab, dass nur die Stellung des Alkyl-Substituenten am Azulen-Kern, nicht aber dessen Grösse für die Absorption wesentlich ist.

Im Gegensatz dazu sind *Wagner-Jauregg, Arnold, Hüter und Schmidt*⁴⁾ bei der Untersuchung des 2-Äthyl-azulens ursprünglich zu der Schlussfolgerung gelangt, dass „die Verschiebung der Farbe des Azulens nach Rot durch Alkylierung in 2-Stellung durch die Äthyl-Gruppe in schwächerem Masse als durch die Methylgruppe erfolge“⁵⁾.

Die entsprechenden Messungen sind allerdings später durch *Wagner-Jauregg und Hippchen*⁶⁾ berichtet worden. Ohne Angabe neuer Zahlenwerte wurde mitgeteilt, dass die Absorption des 2-Äthyl-azulens praktisch mit der von uns für 2-Methyl-azulen angegebenen übereinstimme.

Um die Sachlage abzuklären, haben wir schon vor einiger Zeit das 2-Äthyl-azulen selbst hergestellt und direkt mit unseren Präparaten von 2-Methyl- und 2-Isopropyl-azulen verglichen. Die Resultate unserer Messungen sind in der Tabelle zusammengestellt. Alle Präparate zeigten innerhalb der Fehlergrenzen der visuellen Messung identische Absorption⁷⁾, wie es auf Grund unserer früheren Erfahrungen zu erwarten war.

¹⁾ 64. Mitt. Helv. **27**, 1010 (1944); 65. Mitt. Exper. **1**, 233 (1945).

²⁾ Pl. A. Plattner und J. Wyss, Helv. **24**, 483 (1941).

³⁾ Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 292E (1941).

⁴⁾ Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter und J. Schmidt, B. **74**, 1522 (1941).

⁵⁾ Vgl. dazu Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 289E (1941).

⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg und H. Hippchen, B. **76**, 694 (1943).

⁷⁾ Über die Technik der Messungen und deren Genauigkeit vgl. Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 294E (1941).

Tabelle¹⁾.

Nr.	2-Methyl-	2-Äthyl-	2-Isopropyl-
1 ²⁾	676 f ³⁾	676 f	677 f
2	—	661 s	664 s
3	650 m	651 s	651 s
4	634 s	637 m	637 s
5	623 s	625 m	624 m
6	613 f	615 f	614 ff
7	601 s	603 s	603 s
8	592 m	592 s	592 s
9	579 m	580 s	581 s
10	570 f	571 f	570 f
11	561 f	561 f	562 f
12	551 s	552 s	552 ss
13	543 s	542 s	543 ss
14	533 s	534 s	534 ss
15	525 s	524 s	525 ss
16	518 s	518 s	—

Experimenteller Teil⁴⁾ 5).

2-Äthyl-indan.

2-Äthyl-inden wurde nach der Vorschrift von *Ruzicka* und *Peyer*⁶⁾ bereitet. Die Umsetzung des β -Indanonens mit Äthyl-magnesium-jodid und die nachfolgende Wasserabspaltung mit Kaliumhydrogensulfat⁷⁾ lieferten, trotz mannigfacher Variation der Reaktionsbedingungen, höchstens 27% des gewünschten 2-Äthyl-indens. Daneben entstand in wechselnden Mengen β -Anhydro-bis-indanon, das nach Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol bei 175° schmolz⁸⁾.

3,776; 3,770 mg Subst. gaben 12,117; 12,100 mg CO₂ und 1,984; 1,957 mg H₂O

C₁₃H₁₄O Ber. C 87,77 H 5,73%
 Gef. „ 87,57; 87,59 „ 5,88; 5,81%

Hydrierung: 6,60 g frisch destilliertes 2-Äthyl-inden wurden mit *Raney-Nickel* (aus 900 mg Legierung) in ca. 100 cm³ Feinsprit mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 1 Stunde waren 90% des berechneten Volumens an Wasserstoff verbraucht; in weiteren 2 Stunden wurde die restliche Menge aufgenommen, worauf die Reaktion zum Stillstand kam. Nach Beendigung der Hydrierung wurde die Lösung vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Der farblose, flüssige Rückstand (5,92 g) war gegen Brom gesättigt. Die Substanz wurde durch zweimalige Destillation [Sdp. 81,5—83° (12 mm)] gereinigt. Zwei Fraktionen wurden analysiert.

¹⁾ Für die Mitwirkung bei den Absorptionsmessungen danken wir Hrn. *E. Heilbronner*.

²⁾ Nach neueren Beobachtungen scheinen die in 2-Stellung substituierten Azulene auch noch einige schwache langwelligere Absorptionsbanden zu besitzen.

³⁾ f = stark, m = mittel, s = schwach.

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁵⁾ Experimentell mitbearbeitet von Frl. *T. Arpagaus*.

⁶⁾ *Helv.* **18**, 676 (1935).

⁷⁾ *L. Ruzicka* und *E. Peyer* benützten Naphtalin- β -sulfosäure.

⁸⁾ *Beilstein*, Bd. **7**, 513 (285).

3,886; 3,907 mg Subst. gaben 12,844; 12,918 mg CO₂ und 3,294; 3,365 mg H₂O
 C₁₁H₁₄ Ber. C 90,35 H 9,65%
 Gef. „ 90,21; 90,23 „ 9,49; 9,63%

Ein zweiter Anteil 2-Äthyl-indan wurde über das Benzyl-äthyl-essigsäure-chlorid und das 2-Äthyl-indanon-(1) durch Reduktion nach *Clemmensen* hergestellt¹⁾.

2-Äthyl-azulen¹⁾.

Das Präparat wurde in bekannter Weise durch Anlagerung von Diazo-essigester an 2-Äthyl-indan und Dehydrierung des destillierten und verseiften Reaktionsproduktes hergestellt. Aus 6,5 g Rohsäuren konnten durch Dehydrierung und Destillation im Wasserstrahlvakuum 2,93 g farbige Fraktionen erhalten werden. Diese wurden mit 85-proz. Phosphorsäure gereinigt und ins Trinitro-benzolat übergeführt. Das durch Zerlegung des Trinitro-benzolates an Aluminiumoxyd gewonnene 2-Äthyl-azulen schmolz bei ca. 43—44°.

Das 2-Äthyl-azulen-trinitro-benzolat schmilzt bei 107°.

3,800 mg Subst. gaben 8,130 mg CO₂ und 1,370 mg H₂O
 2,612 mg Subst. gaben 0,270 cm³ N₂ (22°, 726 mm)
 C₁₈H₁₅O₆N₃ Ber. C 58,53 H 4,09 N 11,38%
 Gef. „ 58,39 „ 4,03 „ 11,42%

Das 2-Äthyl-azulen-pikrat schmilzt bei 110—111°.

3,668 mg Subst. gaben 7,535 mg CO₂ und 1,308 mg H₂O
 2,632 mg Subst. gaben 0,264 cm³ N₂ (24°, 726 mm)
 C₁₃H₁₅O₇N₃ Ber. C 56,10 H 3,92 N 10,91%
 Gef. „ 56,06 „ 3,99 „ 11,01%

Absorptionsbanden: vgl. den theoretischen Teil²⁾.

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

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

209. Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose III³⁾.

Die quantitative Bestimmung der Carbonylgruppen in Hydrocellulosen

von Ernst Geiger und Alfred Wissler.

(31. X. 45.)

Die physikalischen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden hochmolekularer Stoffe (osmotischer Druck, spezifische Viskosität, Sedimentationsgleichgewicht) ergeben nur das Teilchengewicht der gelösten Substanz. Sie sagen aber nichts darüber aus, ob dieses auch mit dem Molekulargewicht der chemischen Verbindung übereinstimmt.

¹⁾ Vgl. *Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold, F. Hüter und J. Schmidt, B. 74, 1522 (1941)*.

²⁾ Ein auf anderem Wege hergestelltes 2-Äthyl-azulen zeigte genau die gleichen Absorptionsbanden, worüber später berichtet werden wird.

³⁾ 2. Mitt. *Heiv. 28, 1159 (1945)*.