

39. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

84. Mitteilung¹⁾.

Infrarotspektren der Azulene

von Hs. H. Günthard und Pl. A. Plattner.

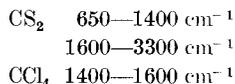
(21. XII. 48.)

Im Rahmen der Untersuchungen unseres Laboratoriums in der Azulen-Reihe bestimmten wir die Infrarotspektren des Grundkörpers und einiger Glieder dieser im sichtbaren Gebiet meistens tiefblauen Verbindungen. In bezug auf den Grundkörper interessierte uns zunächst der Vergleich des I.R.-Spektrums mit dem des isomeren Naphthalins, um so mehr, als die Röntgenstrukturanalyse²⁾ des kristallisierten Azulens vorläufig keinen Schluss auf die Molekülsymmetrie zuließ. In bezug auf die Homologen sollte versucht werden, Regelmässigkeiten des Einflusses der Substituenten auf die Lage der Normalschwingungen zu finden.

Aufnahme der Infrarotspektren. Die Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer*-Spektrographen Type 12B aufgenommen. Die spektralen Spaltweiten $\Delta\tilde{\nu}$ für NaCl-Optik und Zimmertemperatur waren die folgenden:

$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	Spaltweite
700—900 cm^{-1}	1,5—3,2 cm^{-1}	0,200 mm
900—1050	4,1—4,4	0,150
1050—1250	3,4—6,8	0,100
1250—1460	6,8—11	0,100
1460—1600	7 — 9	0,050
1600—1800	7 — 9	0,035
1800—2100	9 —13	0,035
3,3 μ	20	0,020

Die Substanzen wurden flüssig oder gelöst in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff spektroskopiert. Diese beiden Lösungsmittel fanden in folgenden Gebieten Anwendung:



In Tabelle I ist die Herkunft der Verbindungen angegeben und in Tabelle II sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt.

¹⁾ 82. Mitt. Helv. **31**, 804 (1948); 83. Mitt. Exper. **4**, 425 (1948).

²⁾ Hs. H. Günthard, Pl. A. Plattner und E. Brandenberger, Exper. **4**, 425 (1948).

Tabelle I.

Substanz	Herkunft	Schmelzpunkt
Azulen	<i>Pl. A. Plattner u. A. St. Pfau</i> , Helv. 20 , 224 (1937)	100,2°
1-Methyl-azulen . .	<i>Pl. A. Plattner u. J. Wyss</i> , Helv. 24 , 483 (1941)	flüssig bei Zimmer- temperatur
2-Methyl-azulen . .	<i>Pl. A. Plattner u. J. Wyss</i> , Helv. 24 , 483 (1941)	50,5°
5-Methyl-azulen . .	<i>F. Šorm</i> , Coll. Tchecosl. 12 , 25 (1947)	flüssig
6-Methyl-azulen . .	<i>Pl. A. Plattner u. A. Studer</i> , Helv. 19 , 1432 (1946)	83—84°
1,3-Dimethyl-azulen	<i>Pl. A. Plattner, A. Fürst u. K. Jirasek</i> , Helv. 30 , 1320 (1947)	53—54°
1,4-Dimethyl-azulen	<i>Pl. A. Plattner u. J. Wyss</i> , Helv. 23 , 907 (1940)	flüssig
4,8-Dimethyl-azulen	<i>Pl. A. Plattner u. J. Wyss</i> , Helv. 24 , 483 (1941)	69,5—71°
Guajazulen	<i>K. S. Birrel</i> , Am. Soc. 56 , 1248 (1934)	31°
4,8-Dimethyl-6-iso- propyl-azulen . .	<i>Pl. A. Plattner u. H. Roniger</i> , Helv. 26 , 905 (1943)	54°
4,8-Dimethyl-azulen- 6-carbonsäure- äthylester	<i>Pl. A. Plattner u. H. Roniger</i> , Helv. 25 , 1077 (1942)	Zers. 230°

Die Konzentrationsangaben sind im allgemeinen auf $\pm 5\%$ genau, während die Schichtdicken für Aufnahmen in Lösung einen Fehler von $\pm 0,003$ mm, diejenigen für Flüssigkeiten und Schmelzen einen solchen von $\pm 0,002$ — $0,005$ mm in den angegebenen Werten aufweisen dürften. Die Aufnahmen an Schmelzen wurden in einer heizbaren Zelle aufgenommen; hier ist die Bestimmung der Intensitäten, bzw. der prozentualen Absorption erheblich ungenauer (abs. Fehler bis maximal $\pm 10\%$ der prozentualen Absorption). Als Primärintensität bei Aufnahmen in Lösungsmitteln wurde die Durchlässigkeit einer mit Lösungsmittel gefüllten Zelle gleicher Schichtdicke betrachtet¹⁾. Ferner wurde in diesem Falle im Gebiete 700 — 1100 cm^{-1} um die falsche Energie korrigiert. Mehrere Azulene absorbieren in CS_2 merklich stärker als in CCl_4 . Alle Verbindungen wurden vor der Aufnahme mindestens zweimal bei $0,01$ mm und 40 — 45° an eine mit flüssiger Luft oder Trockeneis-Aceton gekühlte Wand destilliert. Die Messresultate sind in Kurvenform wiedergegeben. Ferner sind die an Azulen beobachteten Frequenzen in Tabelle III zusammengestellt.

Diskussion.

1. Azulen und Naphtalin. Das Infrarot- und Raman-Spektrum des Naphtalins wurde schon wiederholt untersucht²⁾. Die von uns gemessenen Frequenzen stimmen mit früheren Beobachtungen gut überein. Die Verschiebung der starken Bande bei 1012 cm^{-1}

¹⁾ Da beide Lösungsmittel nicht überall im ganzen Frequenzbereich frei von Absorptionsbanden sind, ist dieses Verfahren in Lösungen grosser Konzentration nicht ganz fehlerfrei. Wir beseitigten den Fehler angenähert durch Rechnung.

²⁾ Z. B. *S. Lorillard* und *J. Lecomte*, C. r. **211**, 501 (1940).

Tabelle II.

Spektrum	Substanz	Temp.	Zustand	Aufnahmebedingungen		
				Lösungs- mittel	Konzentration mol/L	Schichtdicke mm
IR 124	Naphtalin	22°	gelöst	CS ₂ CS ₂ CCl ₄	1,1 1,8 1,06	0,078 0,078 0,078
IR 118 IR 117	Azulen	22° 23°	gelöst fest	CS ₂ CCl ₄ —	1,9; 0,53 1,8 Pulver	0,078 0,078
IR 154	1-Methyl-azulen	23°	flüssig	—	—	0,02; 0,009
IR 148A	2-Methyl-azulen	23°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	0,64; 1,98 0,63	0,078 0,078 0,009
IR 148B	„	53°	geschmolzen	—	—	—
IR 174	5-Methyl-azulen	22°	flüssig	—	—	0,02
IR 149	6-Methyl-azulen	22°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	0,50; 0,21 0,48	0,078; 0,078 0,078
IR 145	1,3-Dimethyl-azulen	23°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	0,24 0,23	0,078 0,078
IR 129B	1,4-Dimethyl-azulen	23°	flüssig	—	—	0,02; 0,003
IR 127	4,8-Dimethyl-azulen	23°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	0,51 0,50	0,078 0,078
IR 129	4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen	49°	geschmolzen	—	—	0,02; 0,007
IR 141	Guajazulen	22°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	2,0; 0,50 2,0; 0,51	0,078; 0,078 0,078
IR 126	4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäureäthylester	23°	gelöst	CS ₂ CCl ₄	0,10; 2,0 0,51	0,078 0,078

gegenüber 1000 cm^{-1} bei *Lecomte* (l. c.) ist wohl auf die Verschiedenheit des Aggregatzustandes zurückzuführen. Die Symmetriegruppe der Naphtalin-Molekel ist sicher D_{2h}^1 , während die der Azulen-Molekel bisher nicht bestimmt wurde, aber vermutlich C_{2v} ist. Die irreduziblen Darstellungen der beiden Gruppen D_{2h} und C_{2v} sind wegen $D_{2h} = C_{2v} \times I$ in folgendem Zusammenhang²⁾:

C_{2v}	Species Anzahl	A ₁ 17	B ₁ 16	A ₂ 6	B ₂ 9
D_{2h}	Species Anzahl	A _g 9	B _{1u} 8	B _{2g} 8	B _{3u} 8
				B _{1g} 4	A _u 4
					B _{3g} 3
					B _{2u} 4

Dies folgt sofort durch Multiplikation der Gruppencharaktere. Dabei ist angenommen, dass die Orientierung des molekel festen Koordinatensystems so ist, dass die z-Achse mit der Achse des kleinsten, die x-Achse mit derjenigen des mittleren und die y-Achse mit derjenigen des grössten Hauptträgheitsmomentes beider Molekeln zusammenfällt. Die Zahlen unter den Species-Bezeichnungen bedeuten die Anzahl der Normalschwingungen jedes Symmetrietyps. Bei dieser Wahl der Basis sind die infrarot-aktiven Normalschwingungen Banden vom A-, B- oder C-Typus nach folgender Tabelle:

	A-Typus	B-Typus	C-Typus
C_{2v}	A ₁	B ₁	B ₂
D_{2h}	B _{1u}	B _{3u}	B _{2u}

Zahlreiche der beobachteten Banden beider Molekeln zeigen Rotationsstruktur und zwar vom Typus A oder C. Doch ist ein sicherer Entscheid zwischen diesen Bandentypen und erst recht zwischen A und B angesichts des Auflösungsvermögens des Spektrographen bei Aufnahmen in kondensierter Phase kaum möglich.

Bei Naphtalin sind die Rotationskonstanten

$$A = \frac{h}{4 \pi c I_A}, \quad B = \frac{h}{4 \pi c I_B}, \quad C = \frac{h}{4 \pi c I_C}$$

von der Grössenordnung 0,1, 0,04 und $0,02\text{ cm}^{-1}$; ferner ist

$$\varrho = \frac{I_A}{I_B} = \frac{264 \cdot 10^{-40}}{681 \cdot 10^{-40}} \approx 0,39.$$

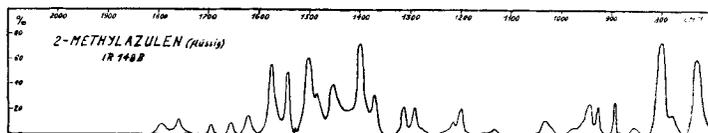
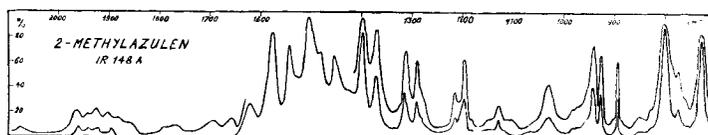
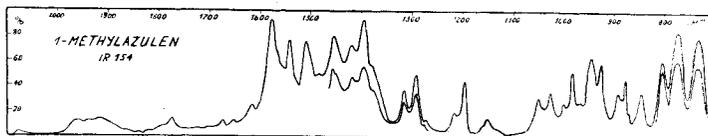
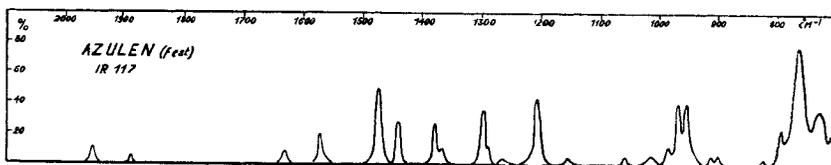
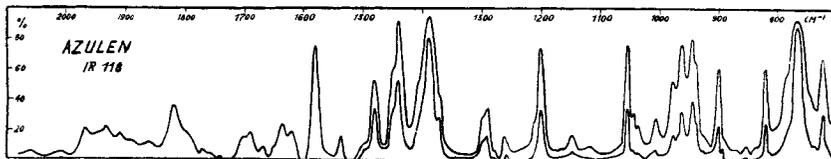
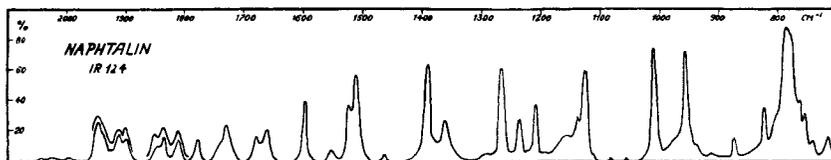
Der Frequenzabstand der beiden Q-Maxima einer B-Bande müsste nach dem Diagramm von *Dennison*³⁾ von der Grössenordnung $20\text{ C} \approx 1\text{ cm}^{-1}$ sein; dies ist jedenfalls mit dem 12-B-*Perkin-Elmer* nicht messbar. Der Frequenzabstand der Maxima des P- und R-Zweiges lässt sich vorläufig nicht voraussagen, da weder das Diagramm von *Dennison* (mit $0 \leq J \leq 4$) noch die von *Badger* und *Zumwalt*⁴⁾ berechneten Enveloppen asymmetrischer Kreiselmolekeln dazu benützt werden können. Vielleicht wäre eine Bestimmung des Bandentyps am Gas bei erhöhter Temperatur möglich. Die gleichen Betrachtungen haben für das Spektrum des Azulens Gültigkeit, da die Rotationskonstanten für dessen Molekelmodell mit den üblichen Atomabständen von gleicher Grössenordnung sein müssen.

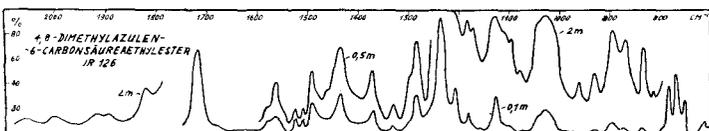
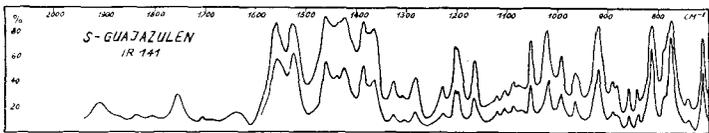
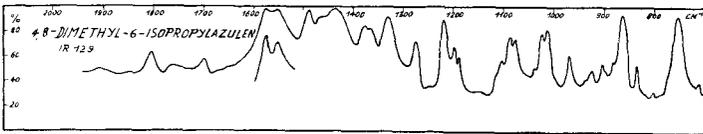
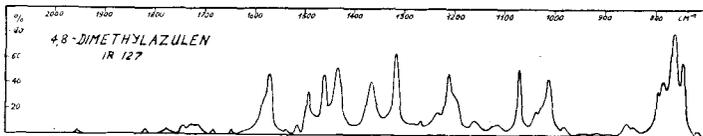
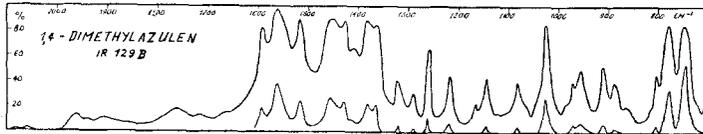
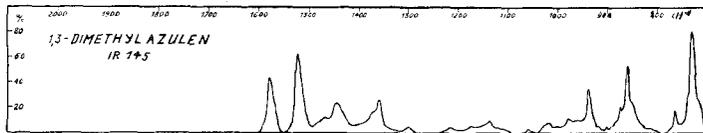
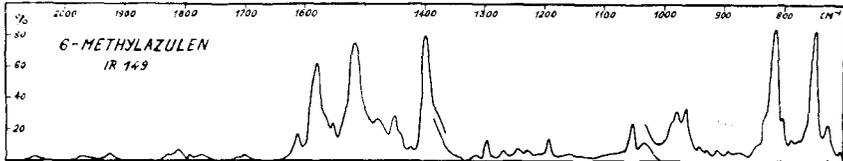
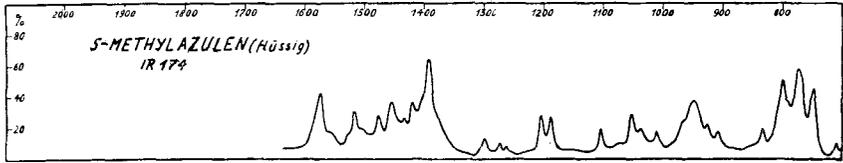
¹⁾ *I. M. Robertson*, Proc. Roy. Soc. A. **142**, 674 (1933).

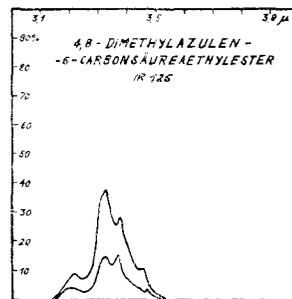
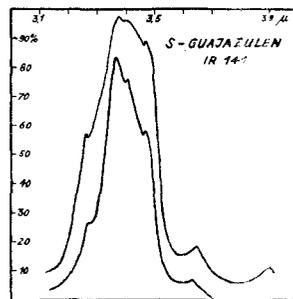
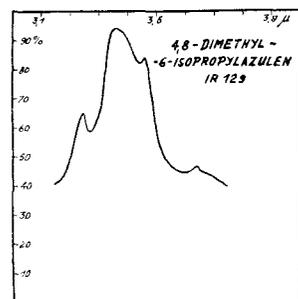
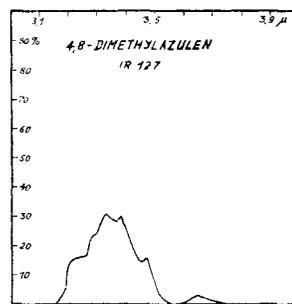
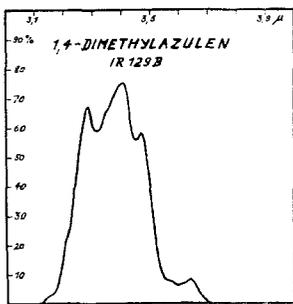
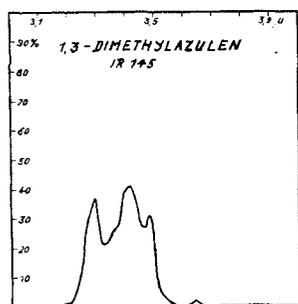
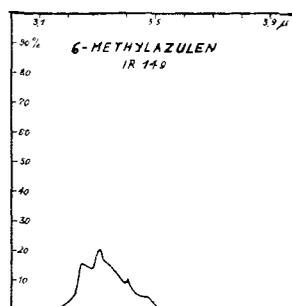
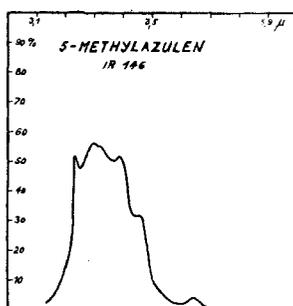
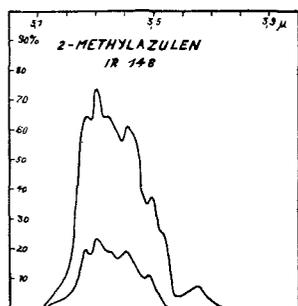
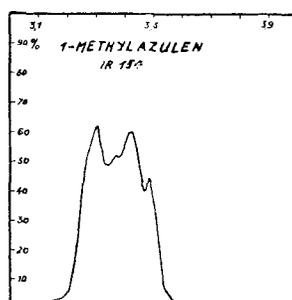
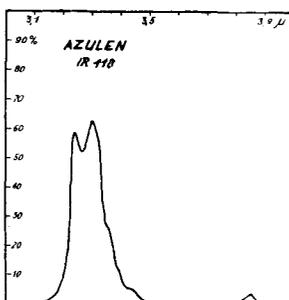
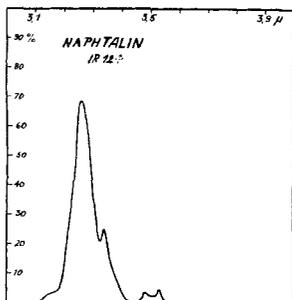
²⁾ *G. Herzberg*, Infrared and Ramanspectra of polyatomic Molecules, N. Y. 1945.

³⁾ *D. M. Dennison*, Rev. Mod. Physics **3**, 280 (1931); J: Quantenzahl des totalen Drehimpulses.

⁴⁾ *R. M. Badger* und *L. R. Zumwalt*, J. chem. Physics **6**, 859 (1939).





$\nu(\text{CH})$ -Banden.

Im Gebiet von 650–2100 cm^{-1} wurden folgende Banden des Azulens beobachtet (vgl. Tabelle III; st = stark, m = mittel, w = schwach, die grossen römischen Buchstaben bedeuten wahrscheinliche Bandentypen).

Tabelle III.

647 cm^{-1} w	978 cm^{-1} st	1389 cm^{-1} st A, B
653 w	1007 m	1442 st A, B
671	1036 w	1482 st
703 st A, B	1045 m	1497 ?
724 st A, B	1073 ?	1535 st
767 st st	1055 st A, B	1577 st
787 st A, B	1117	1621 m
820 st C	1149 st	1634 st
855 w	1168 ?	1671 ?
899 st A, B	1201 st	1690 st
939 st	1262 w	1817 st
945 st	1291 st	1860 w
963 st	1294 st	

Die Kraftkonstante¹⁾ für die CH-Bindung ist im Azulen eher etwas höher als im Naphtalin, wie dies aus dem chemischen Verhalten wohl auch zu erwarten ist. Der Wert entspricht dem einer aromatischen CH-Bindung:

	Azulen		Naphtalin	
$\nu(\text{CH})$ -Banden:	3,30	3,24 μ	3,34	3,26 μ
Kraftkonstante:	5,05	5,22	4,95	$5,18 \cdot 10^5$ dyn/cm

Bemerkenswert ist noch, dass die der charakteristischen Naphtalin-Bande bei 1597 cm^{-1} wahrscheinlich entsprechende Azulen-Frequenz bei ca. 1570 cm^{-1} erscheint. Da die Doppelbindungen des Azulens wegen der kleineren Anzahl von wichtigen Resonanzstrukturen eher den Charakter eines Systems von konjugierten Doppelbindungen beibehalten als im Naphtalin, ist diese Frequenzerniedrigung in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Unter Voraussetzung einer Molekelsymmetrie C_{2v} des Azulens sind im Frequenzgebiet 650–2100 cm^{-1} bedeutend mehr infrarot-aktive Normalschwingungen zu erwarten als beim Naphtalin. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein. Ein sicherer Schluss auf das Fehlen eines Symmetriezentrums in der Azulen-Molekel kann jedoch erst nach Vorliegen des Ramanspektrums gezogen werden.

2. Derivate des Azulens. Soweit sich solche Schlüsse überhaupt schon aus dem Vergleich so weniger Spektren ziehen lassen, scheinen folgende Regelmässigkeiten zu bestehen.

¹⁾ $f = \mu \cdot \omega^2 = (2\pi c/\lambda)^2 \mu \approx 3,55 \cdot 10^{22} \mu \cdot \tilde{\nu}^2$ CGS. μ : reduzierte Masse des Oszillators.

a) Monomethyl-azulene zeigen allgemein die Frequenzen 800—802, 1190—1196, 1393—1397, 1577—1580, 1615—1625 cm^{-1} . Im 5-Ring substituierte Monomethyl-azulene besitzen Normalfrequenzen bei 728—732, 1195, 1213, 1290, 1313, 1505, 1542, 1577 cm^{-1} und im 7-Ring substituierte bei 750, 1300, 1517—1525 cm^{-1} .

b) Dimethyl-azulene scheinen vier gemeinsame Linien zu haben: 1014—1021, 1212—1218, 1258—1260 und 1362—1368 cm^{-1} .

c) Für trisubstituierte Azulene tritt kein gemeinsames Merkmal hervor, ausser vielleicht die Linie 1325 cm^{-1} .

d) Alle in 4- und 8-Stellung substituierten Azulene haben ein gemeinsames Triplet von Banden 1433—1437, 1458—1462, 1490 bis 1493 cm^{-1} .

e) Alle in 4 substituierten Azulene geben scheinbar Linien bei 742—752 cm^{-1} (auch bei 5- und 6-Methyl-azulen beobachtet), 1072 bis 1078, 1205—1218, 1360—1368 und 1424—1436 cm^{-1} .

Ob sich diese Zuordnungen als haltbar erweisen, wird die Untersuchung weiterer Substitutionsprodukte lehren.

Die $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen der Methyl-Gruppe am Azulen Kern erscheinen wie gewohnt bei 1370—1390 und 1450—1460 cm^{-1} . Die Intensität dieser Banden ist in einigen Fällen klein.

Auf die Carbonylfrequenz scheint der Azulen-Kern etwas frequenzerniedrigend einzuwirken, ähnlich dem Phenyl-Kern (1718 cm^{-1} in 4,8-Dimethyl-azulen-6-carbonsäure-äthylester).

In den $\nu(\text{CH})$ -Banden tritt neben der aromatischen CH-Frequenz (circa 3000 cm^{-1} bzw. 3,34 μ) die aliphatische (3,4—3,5 μ) deutlich in Erscheinung. Merkwürdigerweise fehlt die 3080 cm^{-1} -Bande (3,24 μ) in allen in 1-Stellung substituierten Azulen, ausgenommen in Guajazulen, wo sie aber jedenfalls viel kleinere Intensität besitzt. Es handelt sich möglicherweise um Beeinflussung des Kopplungsgrades zwischen einer auf Substitution in 1-Stellung empfindlichen Kettenschwingung und einer $\nu(\text{CH})$ -Frequenz.

Zusammenfassung.

Es wurden an Azulen und 10 seiner Derivate Infrarotspektren im Gebiet 700—2100 und 2500—3300 cm^{-1} aufgenommen.

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