

165. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene

124. Mitteilung¹⁾

Basizität und Absorptions-Spektren des 1-Amino-azulens

von J. Schulze und E. Heilbronner

(27. VI. 58)

Wiederholt sind Versuche zur Darstellung des 1-Amino-azulens (III) beschrieben worden²⁾³⁾⁴⁾, in deren Verlauf zwar Derivate von III, nicht aber die Verbindung selbst isoliert werden konnten⁵⁾. Da die physikalisch-chemischen Daten des 1-Amino-azulens sowohl im Rahmen einer Arbeit über Aryl-azo-azulene als auch bezüglich der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe in der Azulen-Reihe von Interesse sind, wurde die von PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI²⁾ angegebene Darstellungsmethode wieder aufgegriffen. Dabei konnte nun reines 1-Amino-azulen isoliert werden, über dessen Eigenschaften an dieser Stelle kurz berichtet wird.

Darstellung von 1-Amino-azulen. Entsprechend den Angaben von PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI²⁾ wurde Azulene (I) mit diazotierter Sulfanilsäure zum 1-(p-Sulfophenyl)-azo-azulen (II) gekuppelt und dieses in alkalischem Milieu mittels Natriumhydrogensulfid zum 1-Amino-azulen (III) und Sulfanilsäure reduziert. Im Gegensatz zu den früheren Angaben²⁾ scheint es nicht notwendig zu sein, die zweite Stufe unter Stickstoff-Atmosphäre auszuführen. Hingegen muss die Isolierung von III bei tieferer Temperatur (ca. -20°) und vor allem unter Vermeidung polarer Lösungsmittel, wie z. B. Äther oder Alkohol erfolgen, da sich III in solchen Lösungsmitteln als extrem instabil erweist²⁾³⁾⁴⁾ und in nicht näher identifizierte Produkte übergeht. Bei -25° aus tief-siedendem Petroläther kristallisiert, fällt III feinkristallin in Form dunkelgrüner Blättchen vom Smp. $94-95^{\circ}$ an. Sowohl in kristallisiertem Zustand als auch in apolaren Lösungsmitteln gelöst, ist III durchaus stabil, während sich seine alkoholischen oder ätherischen Lösungen in kürzester Zeit verfärben. Aus solchen Lösungen liess sich kein III mehr zurückgewinnen, wodurch die früheren Beobachtungen der oben genannten Autoren (vgl. auch ³⁾⁴⁾) betreffend die Labilität von III bestätigt werden konnten.

Der experimentelle Nachweis dafür, dass die Kupplung – wie von der Theorie gefordert⁶⁾ – in Stellung 1 des Azulen-kerns erfolgt, wurde am Beispiel des Phenyl-azo-azulens von A. G. ANDERSON JR., J. NELSON & J. J. TAZUMA³⁾ erbracht. Aus dieser Verbindung lässt sich durch Reduktion und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid 1-Acetylamino-azulen (VIII) erhalten⁷⁾, das entsprechend seinen physikalischen Daten mit der durch Acetylierung von III gewonnenen Verbindung identisch ist.

¹⁾ 123. Mitt. Croatica chem. Acta **29**, 263 (1957).

²⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI, Unveröffentlichte Versuche. Experimentelle Einzelheiten finden sich in: K. G. SCHEIBLI, Dissertation ETH, Zürich, Prom.-Nr. 2134 (1952).

³⁾ A. G. ANDERSON JR., J. NELSON & J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).

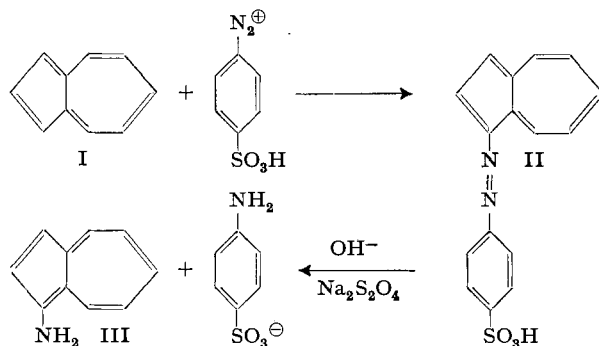
⁴⁾ W. TREIBS & W. ZIEGENBEIN, Liebigs Ann. Chem. **586**, 194 (1954).

⁵⁾ Das gleiche gilt auch für das 1,3-Diamino-azulen. Vgl. A. G. ANDERSON JR., CH. G. FRITZ & R. SCOTONI JR., Mitteilung VII über Azulene, im Druck.

⁶⁾ R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

⁷⁾ VIII wird auch durch BECKMANN'sche Umlagerung des Oxims des 1-Acetylazulens oder über das 1-Nitro-azulen erhalten³⁾. Vgl. auch ²⁾.

Basizitätsmessungen. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten, d. h. der pK_{MCS}^* der konjugaten Säuren des 1-Amino-azulens (III) sowie vergleichshalber des Anilins (IV), des α -Naphthylamins (V) und des β -Naphthylamins (VI) wurden nach einer andernorts eingehend beschriebenen Methodik⁸⁾ im Lösungsmittel-System Methylcellosolve/Wasser (Gew.-Proz. 80:20) bestimmt. Wie aus den in Tab. A angegebenen Werten hervorgeht, nimmt die Basizität in der Reihenfolge $V < VI < IV < III$ zu.



Diese unterschiedlichen pK_{MCS}^* -Werte von III, IV, V und VI lassen sich auf jene variablen Verluste an Delokalisierungs-Energie (DE) zurückführen, welche die π -Elektronen-Systeme dieser Molekeln dann erleiden, wenn die Aminogruppe durch Addition eines Protons in die Ammonium-Gruppe übergeführt wird. Diese Verluste an DE kann man in erster Näherung modellmässig wie folgt berechnen:

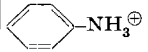
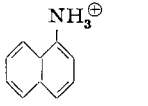
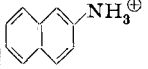
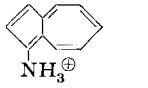
Das π -Elektronen-System des betreffendenamins wird in der sogenannten isokonjugierten Näherung der LCAO-MO-Theorie durch dasjenige des isoelektronischen mesomeren Carbanions approximiert, indem man das Stickstoff-AO im Modell durch ein $2p_z$ -Kohlenstoff-AO ersetzt. So dient z. B. das π -Elektronen-System des Benzyl-Anions (VII) als Modell für dasjenige des Anilins (IV).

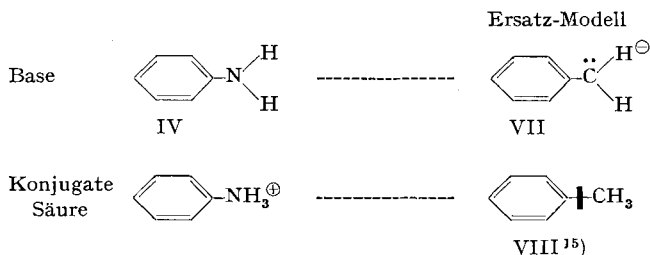
In Tab. A sind unter der Bezeichnung E_π (isok. Anion) die π -Elektronen-Energien ($= \sum_j b_j E_j$ ($E_j = \alpha - w_j \beta$, $b_j =$ Besetzungszahlen)) angegeben, die nach dem üblichen Verfahren der LCAO-MO-Theorie in ihrer HÜCKEL'schen Näherung berechnet wurden.

Analog lassen sich die entsprechenden Methyl-Kohlenwasserstoffe (z. B. VIII) als Modelle der konjugaten Säuren der Amine betrachten, deren π -Elektronen-Energien demzufolge in erster Näherung (d. h. unter Vernachlässigung der Hyperkonjugation) gleich derjenigen der Grundkohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin, Azulene) zu setzen sind. Diese Grössen sind in Tab. A unter der Bezeichnung E_π (Aryl-Rest) aufgeführt.

⁸⁾ W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **40**, 200 (1957); W. SIMON, A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **40**, 1918 (1957).

Tabelle A. Vergleich der pK_{MCS}^* -Werte mit den Atomlokalisierungs-Energien $A_{CH_2}^\ominus$ der entsprechenden isokonjugierten LCAO-MO-Modelle

	Konjugate Säure	pK_{MCS}^* ⁹⁾	E_π (isok. Anion)	E_π (Aryl-Rest)	$A_{CH_2}^\ominus - 2\alpha$	q_{CH_2}
IV		3,7	$8\alpha + 8,720\beta$ ¹⁰⁾	$6\alpha + 8,000\beta$ ¹²⁾	$0,720\beta$ ¹³⁾	$1,571$ ¹⁴⁾
V		3,1	$12\alpha + 14,496\beta$ ¹⁰⁾	$10\alpha + 13,683\beta$ ¹²⁾	$0,813\beta$ ¹³⁾	$1,450$ ¹⁴⁾
VI		3,3	$12\alpha + 14,428\beta$ ¹⁰⁾	$10\alpha + 13,683\beta$ ¹²⁾	$0,745\beta$ ¹³⁾	$1,529$ ¹⁴⁾
III		4,3	$12\alpha + 13,982\beta$ ¹¹⁾	$10\alpha + 13,364\beta$ ¹²⁾	$0,618\beta$	$1,544$



Die Differenz $A_{CH_2}^\ominus$, d. h. die Atomlokalisierungs-Energie für die Lokalisierung zweier Elektronen auf der Methylengruppe des Carbanions ist wie folgt definiert:

$$A_{CH_2}^\ominus = E_\pi (\text{isok. Anion}) - E_\pi (\text{Aryl-Rest}).$$

⁹⁾ Die Fehler der hier bestimmten pK_{MCS}^* -Werte dürften etwas grösser als jene sein, die in der Arbeit ⁶⁾ angegeben wurden, da man sich bereits in jenem Bereich befindet, in dem das Lösungsmittelsystem nivellierend wirkt [Standard-Abweichung ca. 0,1 nicht überschreitend, entsprechend einer Streuung von 0,01 (pK_{MCS}^* -Einheiten)²].

¹⁰⁾ R. W. SCHMID & E. HEILBRONNER, *Helv.* **37**, 1453 (1954). Die dort für die LCAO-MO-Modelle der Arylmethyle angegebenen Eigenwerte sind für ein endliches Overlap ($S = 0,25$) zwischen gebundenen $2p_z$ -AO's korrigiert, während hier die unkorrigierten Werte verwendet wurden.

¹¹⁾ E. HEILBRONNER & R. W. SCHMID, *Helv.* **37**, 2018 (1954). Betreffend die Korrektur der dort angegebenen Werte, vgl. Fussnote 10.

¹²⁾ C. A. COULSON & R. DAUDEL, *Dictionnaire des Grands Théoriques Descriptives des Molécules*, Fascicules II et III, Oxford, Paris 1955.

¹³⁾ Vgl. auch: B. PULLMAN & Mme A. PULLMAN, *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris 1953, Seite 293.

¹⁴⁾ C. H. LONGUET-HIGGINS, *J. chem. Physics* **18**, 265, 275, 283 (1950).

¹⁵⁾ Der senkrechte Strich zwischen Phenyl-Rest und Methyl-Gruppe soll die konjugative Abtrennung der beiden Teilstücke symbolisieren.

Diese Grösse wurde in der Tab. A in Form von $A_{\text{CH}_2}^{\ominus} - 2\alpha$ tabelliert. Entsprechend obiger Argumentation ist nun zu erwarten, dass die Basizität der zitierten Verbindungen in der Reihenfolge zunimmt, als die Verluste an DE, die bei der Lokalisierung der beiden Elektronen in der Seitenkette auftreten, abnehmen. Wie Fig. 1 zeigt, ist diese Forderung in befriedigendem Masse erfüllt, indem die dort angegebene Regression $\text{p}K_{\text{MCS}}^* = 8,229 - 6,393 \cdot A_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ bei einer Streuung um die Regression von $0,0193$ ($\text{p}K_{\text{MCS}}^*$ -Einheiten)² an einer Sicherheits-Schwelle von 3% gesichert ist (vgl. auch ⁹).

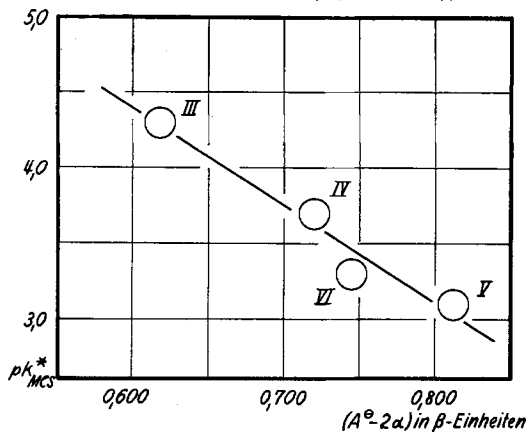


Fig. 1

Korrelation zwischen $\text{p}K_{\text{MCS}}^*$ -Werten und Atom-Lokalisierungsenergien $A_{\text{CH}_2}^{\ominus}$

Es sei daran erinnert, dass im Falle alternierender Systeme (wie sie die isokonjugierten Ersatzschemata für IV, V und VI darstellen) die Ladungen q_{CH_2} auf der Methyl-Seitenkette der entsprechenden Atomlokalisierungs-Energien $A_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ parallel gehen (vgl. Tab. A, Kolonnen q_{CH_2} und $A_{\text{CH}_2}^{\ominus}$). Deshalb kann q_{CH_2} als ein Kriterium bei der Beurteilung der Sequenz der Basizität von Verbindungen Verwendung finden, für die sich solche Ersatzschemata als Modelle heranziehen lassen. Hingegen versagt dieses Kriterium dann, wenn das Ersatzschema ein nicht alternierendes System darstellt. Wie Tab. A zeigt, ist III basischer als IV, obschon die berechnete π -Elektronen-Dichte q_{CH_2} für III kleiner ist als für IV. Im Gegensatz dazu gibt die dem Vorgang der Protonen-Addition weitaus adäquatere Lokalisierungs-Energie $A_{\text{CH}_2}^{\ominus}$, wie erwähnt, die rechte Sequenz sowohl qualitativ als auch semiquantitativ richtig wieder.

Absorptions-Spektren. Die Absorptionsspektren des in Cyclohexan und in Ameisensäure gelösten 1-Amino-azulens sind in Fig. 2 für den sichtbaren Spektralbereich und in Fig. 3 für das nahe Ultraviolett dargestellt. Die Lage (λ_{max} , $\tilde{\nu}_{\text{max}}$) und die Extinktion ($\log \epsilon$ bzw. ϵ) der einzelnen, willkürlich nummerierten Maxima sind in Tab. B angegeben.

Das langwellige Maximum von III ($\lambda_{\text{max}} = 719 \mu\mu$, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 13910 \text{ cm}^{-1}$) liegt um $139 \mu\mu$ (-3330 cm^{-1}) langwelliger als das entsprechende Maximum im Azulen (I) ($\lambda_{\text{max}} = 580 \mu\mu$, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 17240 \text{ cm}^{-1}$). Diese beträchtliche bathochrome Verschiebung ist ausschliesslich auf die Konjugation der Aminogruppe mit dem Azulenkern zurückzuführen, da der relativ zum sp^2 -AO des Kohlenstoffatoms in Stellung 1 schwache (+ I)-Effekt der Amino-Gruppe nur eine

geringe hypsochrome Komponente zur Gesamtverschiebung beitragen sollte, wenn man den beobachteten Verschiebungen den sich aus der LCAO-MO-Theorie ergebenden Mechanismus zugrunde legt¹⁶⁾.

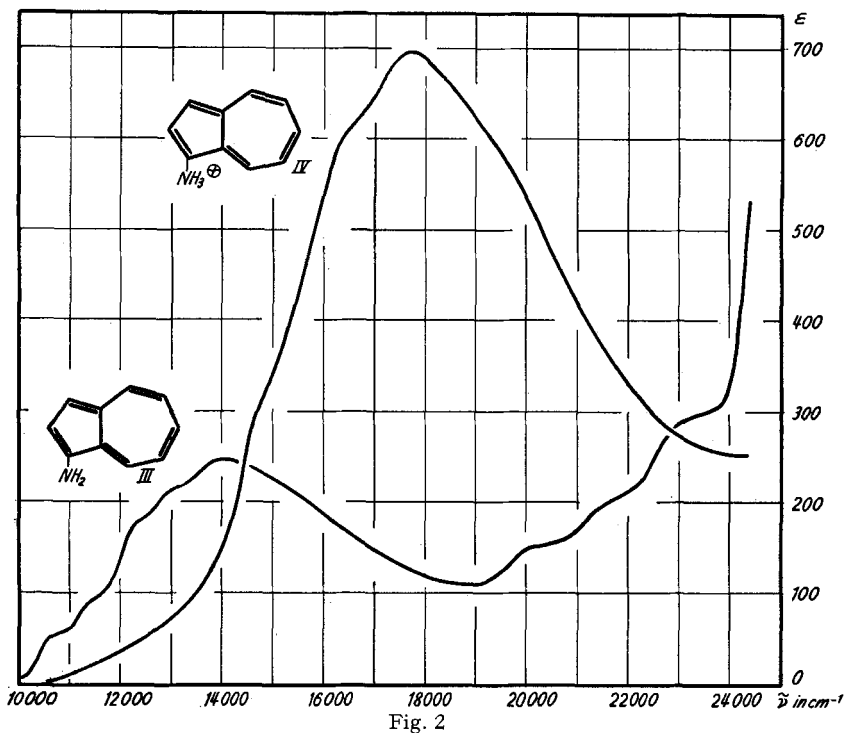


Fig. 2

Absorptions-Spektren im sichtbaren Spektralbereich des 1-Amino-azulens (III, Lösungsmittel Cyclohexan) und seiner konjugaten Säure (IV, Lösungsmittel Ameisensäure)

Tabelle B. Absorptions-Spektren¹⁷⁾
Wellenlängen λ_{\max} in μ , Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\max}$ in cm^{-1}

Lösung:		Cyclohexan			Ameisensäure			
Maximum	λ_{\max}	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\log \epsilon$	Maximum	λ_{\max}	$\tilde{\nu}_{\max}$	$\log \epsilon$	
1	238	42010	4,18	1	252	39680	4,19	
2	242	41320	4,18	2	273	36630	4,65	
3	292	34250	4,56	3	279	35840	4,59	
4	379	26390	3,61	4	283	35340	4,51	
5	398	25130	3,54	5	337	29670	3,64	
6	719	13910	2,42	6	349	28650	3,25	
			($\epsilon = 260$)	7	564	17730	2,84	
							($\epsilon = 695$)	

¹⁶⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, J. chem. Soc. **1952**, 1404; C. A. COULSON, Proc. physic. Soc. London, A, **65**, 933 (1952).

¹⁷⁾ Alle Spektren wurden mittels eines Recording Spectrophotometers der Fa. BECKMAN (Modell DK 1) aufgenommen.

Das Ultraviolett-Spektrum von III (Fig. 3) zeigt zwar im grossen ganzen den Habitus eines Azulens-Spektrums, doch sind die einzelnen Banden als eine Folge der Konjugation des Azulens-Kerns mit der Amino-Gruppe durchweg stark verbreitert und relativ zu jenen des Grundkohlenwasserstoffes I bathochrom verschoben.

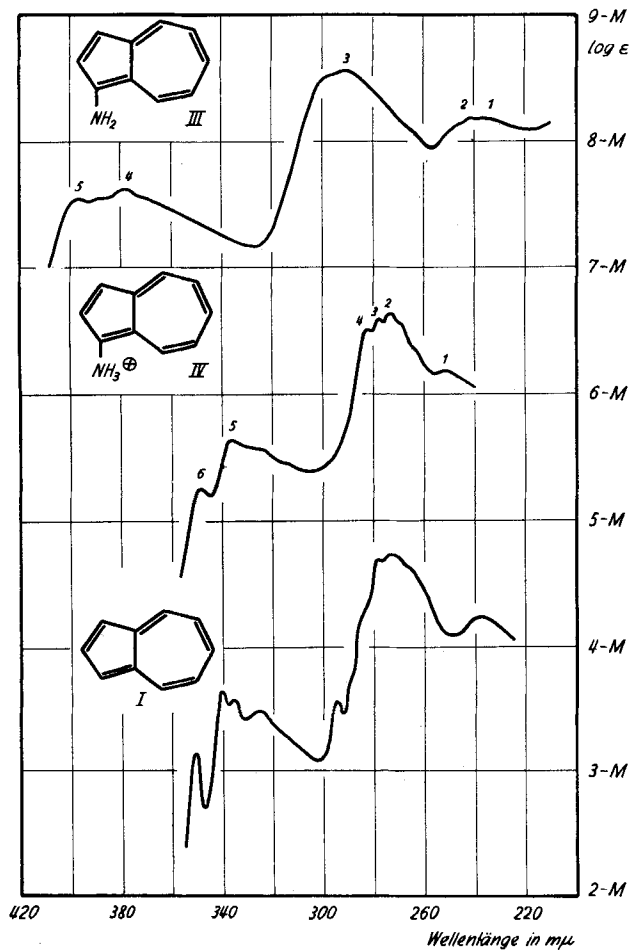


Fig. 3

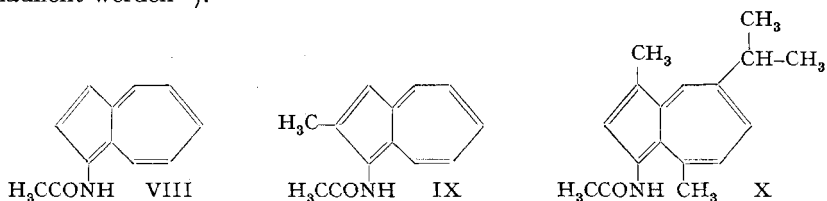
UV.-Absorptions-Spektren in Cyclohexan des 1-Amino-azulens (III, $M = 4$), seiner konjugaten Säure (IV, $M = 2$) und des Azulens (I, $M = 0$). Die Bezifferung der Banden bezieht sich auf die Tab. B

In der zu III konjugaten Säure, dem 1-Azulylammonium-Kation (IV) bewirkt der nun stark (+I)-aktive Substituent eine hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande von $-16\text{ m}\mu$ ($+490\text{ cm}^{-1}$) relativ zu ihrer im Azulene (I) beobachteten Lage ($580\text{ m}\mu$, 17240 cm^{-1}) sowie eine bedeutende Intensitäts-

steigerung von $\varepsilon = 330$ für I auf $\varepsilon = 695$ für III. Dies steht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass der langwellige Übergang im Azulen senkrecht zu dessen langer Achse polarisiert ist, wodurch sich die Anwesenheit einer Ladung in α -Position zur Stellung 1 intensitätssteigernd auswirkt. Hingegen weist IV ein UV.-Spektrum auf, das, wie zu erwarten, sowohl dem des Azulens (vgl. Fig. 3) als auch jenen der Alkylazulene weitgehend entspricht.

Besondere Erwähnung verdient die grosse Lösungsmittlempfindlichkeit der langwelligen Bande von III (Maximum bei $719\text{ m}\mu$). Bestimmt man das Spektrum z. B. in Butanol, in welchem III beständig genug ist, damit sein Spektrum noch zuverlässig bestimmt werden kann, so beobachtet man eine starke hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Bande um $44\text{ m}\mu$, so dass sie bei $675\text{ m}\mu$ (14810 cm^{-1}) zu liegen kommt. Diese deutliche Verschiebung ist offensichtlich (in Analogie zum relativen Verhalten dieser Bande in III und IV) auf eine starke Wasserstoffbrücken-Bildung zwischen der Amino-Gruppe und dem Lösungsmittel zurückzuführen.

In der Tab. C sind die spektroskopischen Daten für die langwelligste Absorptionsbande des 1-Acetylamino-azulens (VIII), 1-Acetylamino-2-methylazulens (IX)²⁾ und des 3-Acetylamino-guaj-azulens (X)²⁾ vereinigt. Relativ zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen I, 2-Methylazulen und Guaj-azulen weisen die Acetylamino-Derivate eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande auf, die aber in den Verbindungen IX und X beträchtlich kleiner ist als in VIII. Da bekanntlich die Additivität der durch die einzelnen Substituenten verursachten Teilverschiebungen der langwelligsten Bande – so wie sie in den PLATTNER'schen Verschiebungsregeln postuliert wurde¹⁸⁾ – auch bei stärker polaren Substituenten stets gut erfüllt ist, müssen die beobachteten Unterschiede auf zusätzliche Effekte, wie z. B. in Analogie zu andern bekannten Fällen auf eine sterische Beeinträchtigung der Mesomerie in den Verbindungen IX und X zurückgeführt werden. Dass eine solche in der Tat zu erwarten ist, zeigt die Fig. 4, in der unter Verwendung der von E. A. BRAUDE und Mitarbeitern¹⁹⁾ vorgeschlagenen Interferenz-Radien die in koplanaren Modellen von IX und X auftretenden sterischen Wechselwirkungen veranschaulicht werden²⁰⁾.



¹⁸⁾ PL. A. PLATTNER, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

¹⁹⁾ Vgl. z. B. E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT, *The Relationships between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds*, in: *Progress in Stereochemistry I* (W. KLYNE, editor), London 1954.

²⁰⁾ Betreffend die für die Acetylamino-Gruppe angenommenen interatomaren Abstände siehe: L. PAULING, R. B. COREY & H. R. BRANSON, *Proc. Nat. Acad. Sc. US* **37**, 205 (1951).

Von den möglichen, mit dem Azulenkern koplanaren Konstellationen der Acetyl-amino-Gruppe ist jeweils diejenige geringster Überschneidung der Interferenzradien angegeben. Es sei bemerkt, dass der entsprechend Fig. 4 stärker gestörten Verbindung IX auch der kleinere $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$ -Wert zukommt (siehe Tab. C).

Tabelle C. *Spektroskopische Daten für Azulen, 2-Methylazulen, Guaj-azulen und ihrer Acetyl-amino-Derivate VIII, IX und X*

Wellenlängen λ_{\max} in $\mu\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . Lösungsmittel: Petroläther bzw. Cyclohexan

	Kohlenwasserstoffe ¹⁹⁾			Acetylamino-Derivate				
	λ_{\max}	$\tilde{\nu}_{\max}$	ϵ		λ_{\max}	$\tilde{\nu}_{\max}$	ϵ	$\Delta\tilde{\nu}_{\max}$
Azulen	580	17240	330	VIII	630 ²¹⁾	15870	310	- 1370
2-Methylazulen	566	17670	260	IX	572 ²⁾	17480	330	- 190
Guaj-azulen. .	603	16580	430	X	615 ²⁾	16260	440	- 320

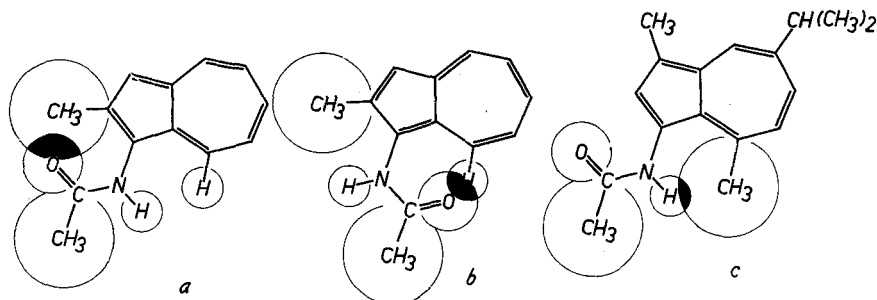


Fig. 4

Schema der sterischen Wechselwirkungen im 1-Acetylamino-2-methyl-azulen (a, b) und im 3-Acetylamino-guaj-azulen (c)

Von Interesse ist, dass in den vorliegenden Beispielen der Verschiebungsausfall nicht von einer entsprechenden Abnahme in der Extinktion (ϵ) begleitet zu sein scheint, sondern dass in den sterisch gehinderten Verbindungen sogar ein Zuwachs an ϵ beobachtet werden kann. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass durch die sterisch bedingte Unterbindung der Konjugation zwischen Acetylamino-Gruppe und Azulen-Kern (wodurch ja die kleinere bathochrome Verschiebung relativ zur Bande des entsprechenden Kohlenwasserstoffes erklärt wird) die Delokalisierung des Elektronenpaares vom Stickstoff zum Sauerstoff hin begünstigt wird²²⁾. Die daraus resultierende Zu-

²¹⁾ Von A. G. ANDERSON, J. NELSON & J. J. TAZUMA³⁾ wurde für diese Bande $\lambda_{\max} = 625 \mu\mu$ angegeben, während PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBL²⁾ ebenfalls $\lambda_{\max} = 630 \mu\mu$ fanden.

²²⁾ B. M. WEPSTER, Steric Effects on Mesomerism, in: Progress in Stereochemistry II (W. KLYNE & P. B. D. DE LA MARE, editors), London 1958.

nahme positiver Ladung in α -Stellung zum Kohlenstoffatom I des Azulen-Kerns bewirkt dann, in Analogie zu dem für das 1-Amino-azulen und seine konjugate Säure IV beobachteten Verhalten (vgl. Fig. 2), eine Zunahme in ϵ .

Experimentelles ²³⁾. 1-Amino-azulen. 960 mg 1-(p-Sulfophenyl)-azo-azulen²⁾ wurden in einem Gemisch von 400 ml Feinsprit und 400 ml 5-proz. Natronlauge gelöst. Hierauf wurden 12 g trockenes Natriumhydrogensulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) zugefügt und das Reaktionsgemisch 12 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Der petrolätherische Auszug der nun tiefgrünen Lösung wird zur Entfernung der Sulfanilsäure wiederholt mit Sodalösung ausgeschüttelt und dann das Amino-azulen mit 2-n. Salzsäure ausgezogen. Die tiefblaue, saure Lösung wird unter Eiskühlung mit 2-n. Natronlauge alkalisch gemacht und III in Petroläther aufgenommen. Aus der neutral gewaschenen und partiell eingedampften petrolätherischen Lösung scheidet sich das Produkt bei -25° in Form feiner, dunkelgrüner Blättchen ab, die bis zum konstanten Smp. aus Petroläther bei -25° umkristallisiert wurden. Smp. $94-95^\circ$ (32 mg). Zur Analyse wurde zwei Tage im Hochvakuum (0,01 Torr, Zimmertemperatur) getrocknet.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ Ber. C 83,88 H 6,34% Gef. C 83,99 H 6,40%

IR.-Spektrum: Banden in cm^{-1} : 1632 m, 1582 s, 1521 s, 1458 m, 1404 s, 1345 m, 1305 w, 1226 w, 946 m, 924 m, 774 s, 726 s, 697 w.

Durch Umsetzung des 1-Amino-azulens mit Acetanhydrid wurde das 1-Acetylamin-azulen (Smp. $153^\circ-154^\circ$) erhalten. Zur Analyse zweimal aus Feinsprit umkristallisiert und zwei Tage im Hochvakuum (0,01 Torr, Zimmertemperatur) getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ Ber. C 77,81 H 5,99 N 7,56%
Gef. „ 78,01 „ 6,12 „ 7,50%

UV.-Spektrum: λ_{max} in μ , (log ϵ): 236 (4,25), 288 (4,64), 360 (3,74), 630 (2,49).
(Lösungsmittel: Feinsprit.)

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The preparation of 1-amino-azulene (III) is described. Its absorption spectrum and that of its conjugate acid (IV) have been recorded. Its apparent pK is compared with those of other aromatic amino-compounds.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²³⁾ Die Smp. sind nicht korrigiert. Das IR.-Spektrum wurde mittels eines PERKIN-ELMER-Spektrographen (Mod. 21) aufgenommen. Relative Intensitätsbezeichnung: (w) = schwach, (m) = mittel, (s) = stark. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.