

Na_2P_5 . Diese Verbindung wurde erstmalig von Hackspill und Bossuet⁷⁾ durch Erhitzen eines Natrium-Überschusses mit Phosphor dargestellt. Wir haben hingegen Na_2P_5 aus einer Phosphor-reicheren Verbindung wie folgt erhalten:

Die Einwirkung von in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium auf farblosen Phosphor im Verhältnis 1:3,75 lieferte eine tief-orangerote Lösung. Der jod-farbene, röntgenamorphe Abdampfrückstand, dessen chemische Zusammensetzung der Bruttoformel Na_4P_{15} entsprach und in dem man wohl eher ein Mischpolymerisat im Sinne von H. Krebs⁸⁾ als ein einheitliches polyanionisches Salz zu sehen hat, gab beim Erhitzen auf 400 °C im Vakuum Phosphor ab und ging in das gelbe Na_2P_5 über.

Legour²⁾ fand als Produkt der Pyrolyse von NaPH_2 bei 450 °C eine gelbe Substanz, in der er das Hackspill-Bossuetsche Phosphid sah, obwohl die chemische Analyse ein P/Na-Verhältnis = 500/242 ergab.

Wir erhielten beim Erhitzen von NaP auf 460–480 °C ein gelbbraunes Sublimat, dessen Röntgendiagramm mit demjenigen des von uns oben beschriebenen Na_2P_5 -Präparates übereinstimmte.

(3 Na + P). Die Hauptmenge des Erhitzungsproduktes von NaP (460–480 °C) ist eine schwarze Substanz, deren chemische Analyse ein Na/P-Verhältnis = 3,06 zeigte. Ihr Debyeogramm stimmt nicht mit dem Diagramm überein, das Brauer und Zintl⁶⁾ für Na_3P angegeben und nach dem Na_3As -Typ indiziert hatten. Die Frage nach der Natur der schwarzen Substanz bedarf noch der Klärung.

Es ist beabsichtigt, eine ausführliche Darstellung aller von uns untersuchten Na–P–H-Verbindungen demnächst in der Zeitschrift für Anorganische Chemie zu veröffentlichen.

Eingeg. am 29. Dezember 1954. [Z 143]

Synthesen und Reaktionen von Azulen

Von Prof. Dr. WILHELM TREIBS

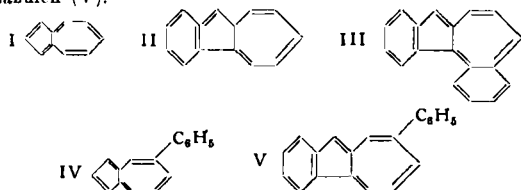
Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig

Ringerweiterungsreaktionen von Hydrinden zu Hydroazulen wurden bisher fast nur mittels thermisch zerfallenden Diazoesigesters bewirkt. Gleichzeitig und unabhängig führten W. u. E. Doering, J. R. Mayer und C. H. de Puy¹⁾, Sukh Dev²⁾, R. Alder und P. Schmitz³⁾ und W. Treibs Hydrinden durch photochemisch zerfallendes Diazomethan und folgende Dehydrierung in Azulen über. Unser Versuch, die gleiche Methode auf polycyclische Systeme anzuwenden, ergab bereits bei Fluoren geringe Ausbeuten an 1,2-Benzazulen und versagte bei ringhomologen Hydrinden hoher Schmelzpunkte und geringer Löslichkeit völlig.

W. Treibs und M. Quarg gelangten zum Ziel durch:

1. Einwirkung thermisch zerfallenden Diazomethans und seiner Homologen bei 170–180 °C.
2. Umsetzung nascierenden Diazomethans und seiner Homologen bei den gleichen Temperaturen.

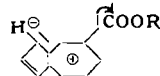
Beide Methoden, insbes. 2.), dürften die schnellsten und präparativ bequemsten Darstellungsmethoden von Azulen durch Ringerweiterung sein. Wir erhielten so mittels Diazomethans aus Hydrinden Azulen (I), aus Fluoren das bei 190–191 °C schmelzende 1,2-Benzazulen (II) und aus 3,4-Benzfluoren (W. Treibs und J. Hiesch) erstmalig das vollaromatische 1,2–7,8-Dibenzazulen (III), Fp 218–219 °C, ferner mittels Phenyl-diazomethans aus Hydrinden 5-Phenylazulen (IV), aus Fluoren 5-Phenyl-1,2-Benzazulen (V).



W. Treibs und M. Quarg konnten auch Diazoketone photochemisch oder bequemer thermisch mit Hydrinden und seinen Homologen zu Hydroazulenketonen umsetzen.

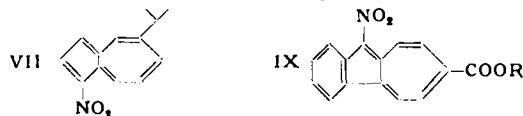


Von den Nitro-azulen war bisher nur das 1-Nitroazulen aus Azulen und Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid erhalten worden⁴⁾. Wir zeigten, daß man Azulene auch mit freier Salpetersäure bei völliger Abwesenheit salpetriger Säure in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Aceton und Essigsäureanhydrid), besser aber noch mit Harnstoffnitrat in den gleichen Lösungsmitteln nitrieren kann. Die meisten Azulencarbonsäureester reagieren leichter und mit besserer Ausbeute als die Kohlenwasserstoffe. Die Ursache dürfte die stärkere Positivierung des Siebenrings durch die negative Carboxyl-Gruppe (und wohl auch andere negative Seitenketten) sein, wodurch zugleich die Elektronenanhäufung an den C-Atomen 1 (=3) der Betain-Formel des Azulen-Systems verstärkt und die elektrophile Substitution daselbst erleichtert wird.



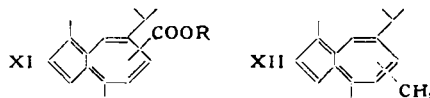
Die größere Beständigkeit der Azulencarbonsäureester gegenüber den Azulenkohlenwasserstoffen geht wohl auf die gleiche Stabilisierung durch die negative Carboxyalkyl-Gruppe zurück.

Wir konnten die verschiedensten 1 (=3)-Nitroazulene, u. a. außer dem 1-Nitroazulen seinen 5-Carbonsäureester VI (Fp 168 °C) das in fast schwarzen, großen Platten kristallisierende, bei 73 bis 74 °C schmelzende 3-Nitro-guajazulen VII, das 3-Nitro-1,2-benzazulen VIII, dessen 6-Carbonsäureester IX (Fp 189 °C) und den 3-Nitro-1-methoxyazulen-5-carbonsäureester X (Fp 164 bis 165 °C) darstellen. Die Spezifität der Substitutionsstelle ist erheblich geringer als bei anderen elektrophilen Substitutionen. Zwar dürften die C-Atome 1 (=3) auch bei Nitrierung stark bevorzugt sein, doch werden daneben Mono- und Dinitro-azulene erhalten. Auch Azulene, deren Stellen 1 und 3 gleichzeitig besetzt sind, wie 1,3-Dimethyl- und 1,2,3-Trimethylazulen, sind der Nitrierung noch ziemlich leicht zugänglich.



Die Nitro-Gruppe wirkt stets hypsochrom, wobei der Einfluß anderer Gruppen (Alkyl, –COOR) nach unseren bisherigen Erfahrungen bestehen bleibt. Das charakteristische Azulen-Spektrum im UV-Gebiet ist bei den Nitro-azulen stark verändert. Alle Nitroazulene ließen sich (vgl. a.⁴⁾) in Eisessig zu N-Acetylazulen reduzieren.

Die Möglichkeit von Radikalreaktionen am nichtbenzoiden aromatischen Azulen-System wurde bisher nur theoretisch behandelt^{5, 6, 7)}. Wir konnten nun verschiedene Azulene mittels thermisch zerfallenden Diazomethans bzw. Diazoesigesters radikalisch substituieren. Die Umsetzung des Guajazulens mit Diazoesigester ergab Guajazulen-essigsäureester (XI), dessen Verseifung und Decarboxylierung XII. Nach Farbe und Absorptionsspektrum dürfte die Methyl-Gruppe einer geradzahigen Substitutionsstelle anstehen. Durch radikalische Substitution lassen sich also Azulene in ihre Seitenkettenhomologen überführen. Daß Azulene der Alkylierung durch Buchner-Reaktion zugänglich sind, spricht für die nahe Verwandtschaft mit benzoiden Aromaten.



Erhöhte Substitution führt stets zu wenig gegliederten Absorptionsbanden im sichtbaren und kurzwelligen Spektrum.

Besonders geeignet für die Dehydrierung von Hydroazulen und Azaazulen in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (Benzol und Homologe, Cyclohexan, Aceton, Alkohol), ist oft Chloranil. Wir stellten so Azulen, Alkyl- und Methoxy-azulene und ihre Carbonsäureester und den blaugrünen Dicarbonsäureester des Diazulens, der mittels der bisherigen Dehydrierungsverfahren nicht erhalten werden konnte, aus den entspr. Ringerweiterungsprodukten her. Bei mehrfacher Konjugation von Azulen-Resten sind auch bei den Azulen Farben zweiter Ordnung zu erwarten.

Während die Reaktionstemperatur der Chloranil-Dehydrierung in niedrigsiedenden Lösungsmitteln zur Aufspaltung des dritten Rings natürlich vorkommender tricyclischer Azulen-Bildner (Aromadendren, Gurjunen) ungenügend ist, lassen sich durch

⁶⁾ G. Brauer u. E. Zintl, Z. physik. Chem. (B) 37, 323 [1937].

⁷⁾ L. Hackspill u. R. Bossuet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 154, 209–11 [1912].

⁸⁾ H. Krebs, diese Ztschr. 65, 293–99 [1953]; Z. anorg. Chem. 266, 175 [1951].

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 75, 2386 [1953].

²⁾ J. Indian chem. Soc. 30, 729 [1953].

³⁾ Chem. Ber. 86, 1539 [1953].

⁴⁾ A. G. Anderson u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 72, 3224 [1950]; 75, 4980 [1953].

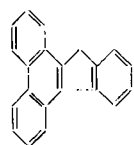
⁵⁾ R. D. Brown, Trans. Faraday Soc. 44, 984 [1948]; 45, 296 [1949]; 46, 146 [1950].

⁶⁾ C. A. Coulson u. H. C. Longuet-Higgins, ebenda 43, 87 [1947].

⁷⁾ C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins u. F. H. Burkitt, ebenda 47, 553 [1952].

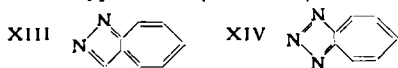
diese Methode viele bicyclische Azulenbildner (z. B. Patchoulen) in ätherischen Ölen leicht analytisch nachweisen und in guter Ausbeute in die betr. Azulene (meist Guajazulene) überführen. Wanderungen von Substituenten bei der Dehydrierung werden mit Sicherheit vermieden.

W. Ziegenbein und W. Treibs gelang die Darstellung des ersten „vollaromatischen“ pentacyclischen Azulens vom Fp 188 bis 189 °C aus dem synthetisch dargestellten 1,2,3,4-Dibenzfluoren und Diazoessigester.



1,2-Diazazulen (XIII) wurde von W. Treibs durch Chloranildehydrierung seines Hydroazulens erhalten, das aus Oxymethylen-cycloheptanon und Hydrazin leicht zugänglich ist.

1,2,3-Triazazulen (XIV) war durch Ring-erweiterung des Benztriazols nach Buchner und Dehydrierung zugänglich. XIII und XIV besitzen ähnliche UV-Spektren. Stets wirken die Aza-Gruppen im sichtbaren Gebiet hypsochrom (aufhellend).



Eingeg. am 3. Dezember 1954 [Z 139]

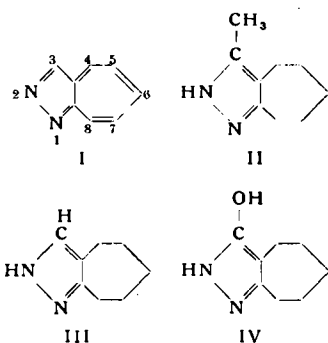
Über Hexahydro-1,2-diaza-azulene

Von Priv.-Dozent Dr. EMIL BUCHTA
und JOACHIM KRANZ

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Nachdem A. St. Pfau und Pl. Plattner¹⁾ 1936 die Konstitution der Azulene endgültig aufgeklärt und durch Synthese gesichert haben, sind die verschiedenartigsten Synthesewege beschrieben worden. Der Ersatz einer oder mehrerer Methin-Gruppen im Azulen-Ringsystem durch Stickstoff führt zu dem noch wenig untersuchten Typus der Aza-azulene²⁾. Dabei gelingt es, durch Ring-erweiterung des 4-Aza-fluorens zu einem tricyclischen Aza-azulen zu kommen. Japanische Forscher³⁾ berichteten 1953 vom 6-Amino-1,3-diaza-azulen, das sie vom 5-Nitroso-tropolon aus darstellten. Ferner erschien 1954 eine Arbeit über 1,2,3-Triaza-azulen-Derivate⁴⁾.

Wir interessieren uns u. a. für das bisher noch unbekannte 1,2-Diaza-azulen (I) und seine Alkyl-Derivate.



Auf dem Wege zu diesem Ringsystem haben wir Hexahydro-1,2-diaza-azulene dargestellt. Eine Abhandlung von Chr. Iwanoff⁵⁾, in der u. a. die Kondensation von 2-Cyan-cyclo-heptanon-(1) mit Hydrazinhydrat beschrieben ist, veranlaßt uns, unsere bisherigen Ergebnisse mitzuteilen. Als erste Verbindung haben wir ein 3-Methyl-hexahydro-1,2-diaza-azulen (II) dargestellt, indem wir 2-Acetyl-cycloheptanon - (1) (Kp₁₀: 107,5–110 °C), das wir nach

dem Bortrifluorid-Verfahren von H. Meerwein und D. Vossen⁶⁾ aus Cycloheptanon und Essigsäureanhydrid in 62 % Ausbeute gewannen, mit Hydrazinhydrat kondensierten. Die Methyl-freie Verbindung (III) ist bekannt. O. Wallach⁷⁾ erhielt sie durch Erhitzen des cyclischen Semicarbazons des 2-Oxymethylen-cycloheptanon-(1) mit verd. Schwefelsäure; er nannte die Verbindung 3,4-Pentamethylen-pyrazol. Wir erhielten III durch Kondensation von 2-Oxymethylen-cycloheptanon-(1) mit Hydrazinhydrat in 73,5 % Ausbeute. Das nach der Hochvakuumdestillation zu schwach gelblichen Kristallen erstarrende III gibt aus Petroläther umkristallisiert farblose Kristalle von charakteristischem Geruch, die bei 66–67 °C schmelzen⁷⁾. Aus Cycloheptanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester und Hydrazinhydrat erhielten wir in 70proz. Ausbeute ein 3-Oxy-hexahydro-1,2-diaza-azulen (IV), welches nach dem Umkristallisieren aus n-Butanol farblose Kristalle bildet, die in Säuren und Laugen löslich sind. Die Verbindungen II, III und IV sind jeweils nur in einer der möglichen tautomeren Formen geschrieben.

¹⁾ Helv. chim. Acta 19, 858 [1936].

²⁾ W. Treibs u. Mitarb.: „Versuche z. Darst. bi- u. tricyclischer Aza-azulene“, Liebigs Ann. Chem. 574, 54 [1951].

³⁾ T. Nozoe, M. Sato, S. Ito, K. Matsui u. T. Matsuda, Proc. Japan Acad. 29, 565 [1953].

⁴⁾ T. Nozoe, S. Ito u. K. Matsui, ebenda 30, 313 [1954].

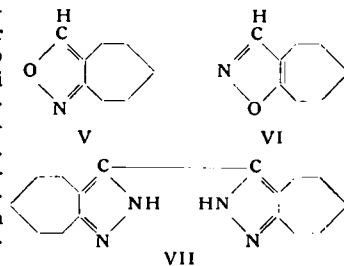
⁵⁾ Chem. Ber. 87, 1600 [1954].

⁶⁾ J. prakt. Chem. 141, 149 [1934].

⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 129 [1903].

Ein 3,3'-Bis-hexahydro-1,2-diaza-azulen (VII) gewannen wir – analog zu dem von K. v. Auwers und Mitarbeiter⁸⁾ dargestellten Sechsring-Homologen – aus dem 2-Cyan-cycloheptanon-(1)-semicarbazone⁹⁾ durch Erhitzen mit 10proz. Oxalsäure-Lösung.

Das benötigte 2-Cyan-cycloheptanon - (1) erhielten wir nach J. W. Cook, R. Philip und A. R. Somerville¹⁰⁾, wobei 2-Oxymethylen-cycloheptanon-(1) mit Hydroxylaminhydrochlorid kondensiert wird. Von den nebeneinander entstehenden Pentamethylenisoxazolen V und VI läßt sich VI in das 2-Cyan-cycloheptanon-(1) überführen.



VII kristallisiert aus Pyridin:Wasser = 1:1 in langen farblosen Nadeln, Fp 239–240 °C.

Eingeg. am 20. Dezember 1954 [Z 142]

Bestimmung des Schmelzpunktes und des Siedepunktes im Schmelzpunktsröhrchen

Von Dr. CHRISTIAN WIEGAND

Aus den Farbenfabriken Bayer AG., Werk Wuppertal-Elberfeld

Die Bestimmung des Schmelz- bzw. Siedepunktes ist für die organischen Verbindungen die bevorzugte Methode der Identifizierung. Die im folgenden geschilderte Methodik, welche aus dem Verfahren von Siwoloboff¹⁾ zur Siedepunktsbestimmung entwickelt wurde, gestattet, neben dem Schmelzpunkt auch den Siedepunkt in einem Schmelzpunktsröhrchen mit der für eine normale Schmelzpunktsbestimmung erforderlichen Substanzmenge zu bestimmen.

Zu diesem Zweck füllt man in ein dünnwandiges Schmelzpunktsröhrchen von ca. 1,8–2,0 mm Außendurchmesser die für die Schmelzpunktsbestimmung erforderliche Menge Substanz ein und bestimmt wie üblich ihren Schmelzpunkt. In die geschmolzene Substanz führt man anschließend ein einseitig zugeschmolzenes dünnes Röhrchen von ca. 0,4–0,6 mm Außendurchmesser, das etwas länger ist als das Schmelzpunktsröhrchen, so ein, daß das offene Ende des Röhrchens den Boden des Schmelzpunktsröhrchens berührt (s. Skizze).

Erhitzt man nun über den Schmelzpunkt hinaus, so beobachtet man bei Steigerung der Temperatur, schon bevor der Siedepunkt erreicht ist, daß vereinzelte Bläschen aus dem offenen Ende des dünnen Röhrchens austreten, was vorwiegend durch die im Röhrchen eingeschlossene, erwärmte Luft bedingt ist. Beim Erreichen des Siedepunktes tritt dann am unteren Ende des Röhrchens schlagartig ein dauernder, gleichmäßiger Strom kleiner Bläschen aus; das Thermometer zeigt den Siedepunkt an.

Die Methode versagt naturgemäß bei Substanzen, welche sich oberhalb des Schmelzpunktes zersetzen. Bei flüssigen Substanzen erwärmt man das Schmelzpunktsröhrchen schwach und läßt durch Erkalten eine geeignete Menge Flüssigkeit eintreten. Durch Schleudern gelingt es leicht, die Flüssigkeit auf den Boden des Schmelzpunktsröhrchens zu bringen, worauf das dünne Röhrchen in der o. a. Weise eingeführt wird und die Bestimmung des Siedepunktes, wie bereits oben erwähnt, ausgeführt wird.

Die Leistungsfähigkeit der Methodik möge folgende Tabelle willkürlich ausgewählter Substanzen zeigen:

Substanz	Ermittelter Kp.	Literatur-Wert
p-Toluidin	200–201°	200,4° ²⁾
Diphenyl	252–253°	254,9° ³⁾
Resorcin	278–279°	280,8° ²⁾
Acetamid	218–218,5°	221° ²⁾
Phenanthren	338–339°	340° ²⁾
Nitrobenzol	209–210°	210,9° ²⁾
Brombenzol	154–155°	155,6° ²⁾
Anisaldehyd	247–248°	247° ²⁾
Phenyllessigsäure	268–268,5°	265° ³⁾
Naphthalin	218–219°	217,9° ²⁾
Acenaphthen	274–275°	277,9° ²⁾

Eingeg. am 10. Dezember 1954 [Z 144]

¹⁾ Ebenda 441, 82 [1925].

²⁾ K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 118 [1933].

³⁾ J. chem. Soc. [London] 1948, 169.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 795 [1886].

⁵⁾ D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Springer-Verlag 1949, S. 344ff.

⁶⁾ Karrer: Lehrbuch d. Organ. Chem., 9. Aufl. Stuttgart, S. 549.