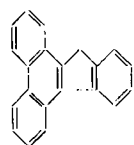


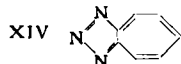
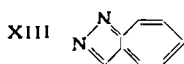
diese Methode viele bicyclische Azulenbildner (z. B. Patchoulen) in ätherischen Ölen leicht analytisch nachweisen und in guter Ausbeute in die betr. Azulene (meist Guajazulene) überführen. Wanderungen von Substituenten bei der Dehydrierung werden mit Sicherheit vermieden.

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]

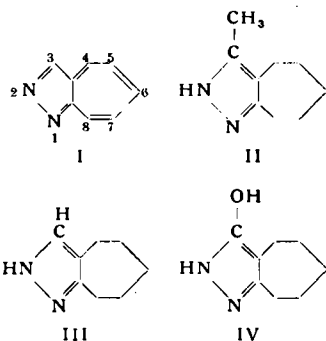
Über Hexahydro-1,2-diaza-azulene

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].

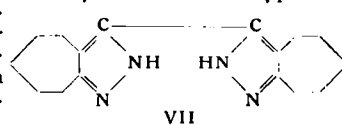
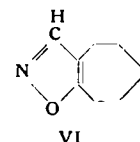
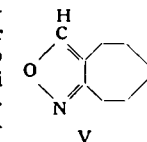
⁴⁾ T. Nozoe, S. Ito u. K. Matsui, ebenda 30, 313 [1954].

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 Hydroxylamin-hydrochlorid 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⁾
Naphtalin	218–219°	217,9° ²⁾
Acenaphten	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. Chemie, 9. Aufl. Stuttgart, S. 549.