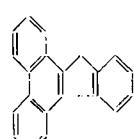


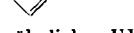
diese Methode viele bicyclische Azulenbildner (z. B. Patchoulen) in ätherischen Ölen leicht analytisch nachweisen und in guter Ausbeute in die betr. Azulene (meist Guajazulen) überführen. Wanderungen von Substituenten bei der Dehydrierung werden mit Sicherheit vermieden.

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 Oxymethylenecycloheptanon und Hydrazin leicht zugänglich ist.  
1,2,3-Triazazulen (XIV) war durch Ringverweiterung des Benzotriazols nach Buchner und Dehydrierung zugänglich. XIII und XIV besitzen ähnliche UV-Spektren. Stets wirken die Aza-Gruppen im sichtbaren Gebiet hypsochrom (aufhellend).



XIII  
C1=CC=C2=C1C(=N)C=C2



XIV  
C1=CC=C2=C1C(=N)N=C2

Eingeg. am 3. Dezember 1954 [Z 139]

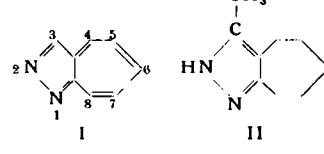
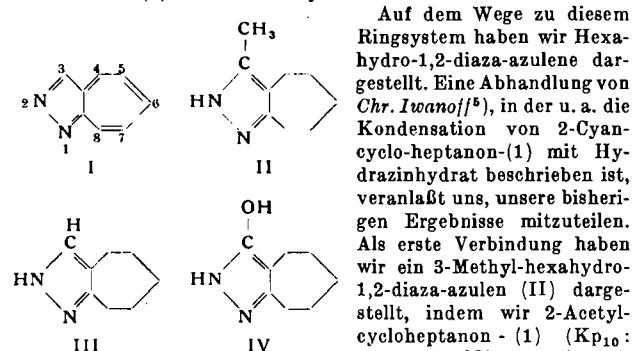
## Über Hexahydro-1,2-diaza-azulene

Von Privatdozent Dr. EMIL BUCHTA  
und JOACHIM KRANZ

Institut für organische Chemie der Universität Erlangen

Nachdem A. St. Pfau und Pl. Plattner<sup>1)</sup> 1936 die Konstitution der Azulene endgültig aufgeklärt und durch Synthese gesichert haben, sind die verschiedenartigsten Synthesewege beschritten worden. Der Ersatz einer oder mehrerer Methin-Gruppen im Azulen-Ringsystem durch Stickstoff führt zu dem noch wenig untersuchten Typus der Aza-azulene<sup>2)</sup>. Dabei gelingt es, durch Ringverweiterung des 4-Aza-fluorens zu einem tricyclischen Aza-azulen zu kommen. Japanische Forscher<sup>3)</sup> 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-Derivate<sup>4)</sup>.

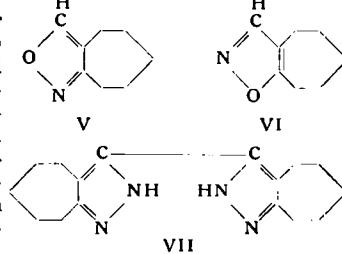
Wir interessieren uns u. a. für das bisher noch unbekannte 1,2-Diaza-azulen (I) und seine Alkyl-Derivate.



**Chemical structures:**  
I: 3-methylhexahydro-1,2-diaza-azulen. II: 3-methylhexahydro-1,2-diaza-azulen derivative with a methyl group on the nitrogen. III: 3,4-pentamethylpyrazole. IV: 3-hydroxyhexahydro-1,2-diaza-azulen.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 19, 858 [1936].  
<sup>2)</sup> W. Treibs u. Mitarb.: „Versuche z. Darst. bi- u. tricyclischer Aza-azulene“, Liebigs Ann. Chem. 574, 54 [1951].  
<sup>3)</sup> T. Nozoe, M. Sato, S. Ito, K. Matsui u. T. Matsuda, Proc. Japan Acad. 29, 565 [1953].  
<sup>4)</sup> T. Nozoe, S. Ito u. K. Matsui, ebenda 30, 313 [1954].  
<sup>5)</sup> Chem. Ber. 87, 1600 [1954].  
<sup>6)</sup> J. prakt. Chem. 141, 149 [1934].  
<sup>7)</sup> 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 Mitarbeiter<sup>8)</sup> dargestellten Sechsring-Homologen – aus dem 2-Cyan-cycloheptanon-(1)-semicarbazone<sup>9)</sup> durch Erhitzen mit 10 proz. Oxalsäure-Lösung. Das benötigte 2-Cyan-cycloheptanon-(1) erhielten wir nach J. W. Cook, R. Philip und A. R. Somerville<sup>10)</sup>, wobei 2-Oxymethylen-cycloheptanon-(1) mit Hydroxylamin-hydrochlorid kondensiert wird. Von den nebeneinander entstehenden Pentamethyleniso-oxazolen V und VI läßt sich VII in das 2-Cyan-cyclo-heptanon-(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 Siwoloboff<sup>11)</sup> 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 dem 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 dem 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-Tolidin .....	200–201°	200,4° <sup>2)</sup>
Diphenyl .....	252–253°	254,9° <sup>2)</sup>
Resorcin .....	278–279°	280,8° <sup>2)</sup>
Acetamid .....	218–218,5°	221° <sup>2)</sup>
Phenanthren .....	338–339°	340° <sup>2)</sup>
Nitrobenzol .....	209–210°	210,9° <sup>2)</sup>
Brombenzol .....	154–155°	155,6° <sup>2)</sup>
Anisaldehyd .....	247–248°	247° <sup>2)</sup>
Phenylessigsäure .....	268–268,5°	265° <sup>3)</sup>
Naphthalin .....	218–219°	217,9° <sup>2)</sup>
Acenaphthen .....	274–275°	277,9° <sup>2)</sup>

Eingeg. am 10. Dezember 1954 [Z 144]

<sup>1)</sup> Ebenda 441, 82 [1925].

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

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] 1948, 169.

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 795 [1886].

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

<sup>6)</sup> Karrer: Lehrbuch d. Organ. Chemie, 9. Aufl. Stuttgart, S. 549.