

200 mm WS) einer Stahlflasche entnommen wird. Das Gas ist durchgesetzt, wenn die vorübergehend leuchtende und vergrößerte Flamme wieder auf ihre ursprüngliche Länge zurückgegangen und farblos geworden ist. Man läßt noch einige Minuten Stickstoff nachströmen und bricht dann die Verbrennung ab. Flüssiggasproben können direkt aus kleinen Probestahlflaschen über ein Reduzierventil angeschlossen werden. Durch Wägen der Flasche vor und nach der Verbrennung erhält man die Einwaage.

Feste Substanzen werden zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Sollte das Lösungsmittel selbst geringe Schwefel- oder Chlor-Mengen enthalten, so bestimmt man diese für sich und setzt sie entsprechend in Rechnung.

Schließlich sollen noch einige Gefahrenquellen für die Apparatur genannt werden. Phosphor-haltige Substanzen sollte man nicht darin verbrennen. Sie ergeben als

Verbrennungsprodukt Phosphorpentoxyd, das sich in unmittelbarer Nähe der Flamme, also auch am Brennerkopf, ablagert. Hier haben wir den einzigen Teil des Gerätes, der beim Betrieb bis auf Rotglut erhitzt wird. Dabei kann sich zwischen SiO_2 und P_2O_5 ein niedrig schmelzendes Eutektikum bilden, wodurch der Brenner zerstört wird. Der heiße Brennerkopf wird ferner auch durch Alkali angegriffen. Die häufig vorhandenen Natrium-Spuren in den Substanzen bewirken bereits einen langsamen Verschleiß. Er ist aber tragbar. Wir rechnen mit rund 2000 Verbrennungen, ehe die Alkali-Korrasion am Brennerkopf merklich wird. Sie äußert sich im Brüchigwerden des Materials. Weniger schwerwiegend sind Ablagerungen von Schwermetalloxyden am Kopf des Brenners. Sie lassen sich durch Eintauchen in Salpetersäure wieder entfernen.

Eingegangen am 30. April 1957

[A 822]

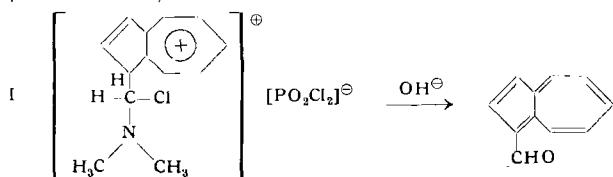
Zuschriften

Synthese von Azulen-aldehyden und -ketonen*)

Von Doz. Dr. K. HAFNER und Dipl.-Chem. C. BERNHARD
Chemisches Institut der Universität Marburg

Die soeben erschienene kurze Mitteilung von W. Treibs und Mitarbeitern¹⁾ über die Synthese der Aldehyde und Nitrile des Guaj-, Isoguaj- und Vetiv-azulens veranlaßt uns zur vorläufigen Bekanntgabe von Ergebnissen, die wir im Laufe des letzten Jahres erzielten²⁾.

Eine Aldehyd-Gruppe ist in die 1- oder 3-Stellung von Azulen leicht einzuführen, wenn man zu der Lösung eines Azulens in Dimethylformamid Phosphoroxychlorid gibt (Vilsmeier-Reaktion). In der Kälte entsteht zunächst ein violett bis rotes Azuleniumsalz, welches in einzelnen Fällen isoliert wurde (I). Alkalische Hydrolyse liefert den Azulen-aldehyd-(1 bzw. 3) in 90–95 % Ausbeute (ber. auf Azulen).



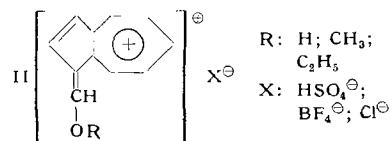
Verwendet man anstelle von Dimethylformamid z. B. N-Dimethyl-acetamid oder Benzamid, so gelangt man, ebenfalls mit guten Ausbeuten, zu Azulen-ketonen. Phosphoroxychlorid kann durch PCl_5 , Phosgen, Thionylchlorid und andere saure halogenhaltige Kondensationsmittel ersetzt werden.

So wurde erstmals das Lactaroviolin (4-Methyl-7-isopropenyl-azulen-aldehyd-(1)) des echten Reizkers (*Lactarius deliciosus* L.)³⁾ aus 4-Methyl-7-isopropenyl-azulen (durch Umsetzung⁴⁾ von Cyclopentadien-Natrium mit N-Methyl-3-isopropenyl-pyridiniumbromid zum 7-Isopropenyl-azulen und Einführung der Methyl-Gruppe in die 4-Stellung⁵⁾ mit Lithium-methyl synthetisiert. Ferner haben wir dargestellt:

Verbindung	Fp °C	Fp °C Semicarbazon	Absorptionsmaxima nm
Azulen-aldehyd-(1)	violett. Öl	213–214 (Zers.)	647f 586f 540f
1-Methyl-azulen-aldehyd-(1)	72–73	209–210	690m 621m 569f
4,6,8-Trimethyl-azulen-aldehyd-(1)	106–107	231–233	610s 517f
Guajazulen-aldehyd-(3)	85–86	194–195	680s 568f
Lactaroviolin	57–58	Zers. > 155	633m 577f 538f
1-Acetyl-azulen	violett. Öl	229–230	657f 598f 554f

Alle diese Aldehyde sind recht beständig, lösen sich leicht in verd. Mineralsäuren und liefern mit Säuren (unter Feuchtigkeitsauschluß) oder Alkylierungsmitteln (z. B. Triäthyloxoniumfluoroborat,

Dimethylsulfat) gut kristallisierte, gelb- bis orangefarbige Salze (II)⁶⁾:



Die Synthese von Azulen-dialdehyden-(1,3) ist in ähnlicher Weise möglich. Auch wurden die Azulen-aldehyde

und -ketone durch verschiedene Reaktionen in eine ganze Reihe weiterer Produkte umgewandelt, worüber demnächst im einzelnen berichtet werden soll.

Eingegangen am 10. Juli 1957

[Z 489]

*) Ann. b. d. Korr.: Vorgetragen auf dem XVI. IUPAC-Kongreß in Paris 1957. ¹⁾ Naturwissenschaften 44, 352 [1957] (vom 4. 7. 1957). ²⁾ Zum Patent angemeldet. — ³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 333 [1935]. — ⁴⁾ K. Hafner, diese Ztschr. 67, 302 [1955]. — ⁵⁾ K. Hafner u. H. Weldes, diese Ztschr. 67, 302 [1955]; Liebigs Ann. Chem. 606, 90 [1957]. — ⁶⁾ Vgl. E. Heilbronner u. R. W. Schmid, Helv. chim. Acta 37, 2018 [1954].

Cyclopentadienyl-thallium

Von Dr. H. MEISTER*)
Wissenschaftliches Laboratorium
der Chemischen Werke Hüls A. G.

Cyclopentadien gibt mit Thalliumhydroxyd oder Thalliumsalzen in Gegenwart von Alkalien in wäßriger Lösung praktisch quantitativ Cyclopentadienylthallium¹⁾, das bei 0 °C in farblosen, in der Wärme bei etwa 60 °C in schwach gelben Nadeln kristallisiert (schwache Thermochromie). In Wasser ist es praktisch unlöslich, in warmem Methanol, Aceton, Pyridin u. a. mäßig löslich. Es ist bei 0 °C mehrere Wochen haltbar; durch Erhitzen kann es nicht zum Schmelzen gebracht werden, sublimiert aber bei 10 Torr und 100–110 °C zu 80 % über.

Beim Erwärmen mit verd. Säuren tritt Hydrolyse ein unter Rückbildung von Cyclopentadien. Zum Unterschied von den bekannten Metallverbindungen des Cyclopentadiens²⁾, die durch Umsetzung der Metallhalogenide mit der Alkali- oder der Grignard-Verbindung des Cyclopentadiens erhalten werden, reagiert Thalliumhydroxyd in wäßriger Lösung bei 0 bis 20 °C unmittelbar mit Cyclopentadien. Dadurch kann Thallium als Cyclopentadienylthallium-Verbindung von anderen Metallen abgetrennt und durch Spaltung mit verd. Säuren in das Thalliumsalz übergeführt werden. Bei Anwesenheit von Kupfer, Silber oder Quecksilber, die in wäßriger alkalischem-Lösung ebenfalls durch Cyclopentadien gefällt werden³⁾, ist der Zusatz einer entsprechenden Menge eines Alkalicyanids notwendig; dadurch werden diese Metalle komplexbunden und ihre Fällung verhindert. Es können auf diese Weise Thalliumsalze von hoher Reinheit hergestellt werden.

Infolge der sehr geringen Löslichkeit von Cyclopentadienylthallium in Wasser kann Thalliumhydroxyd noch in einer Verdünnung von 1:30000 mit Cyclopentadien gefällt werden. In dieser Verdünnung ist zur vollständigen Ausfällung ein Überschuß von Kaliumhydroxyd, etwa 10 mg KOH auf 1 mg Thalliumhydroxyd, erforderlich.

Die Umsetzung von Cyclopentadien mit Thalliumhydroxyd ist eine spezifische Reaktion, die sowohl zum Nachweis von Cyclopentadien als auch von Thallium sehr gut geeignet ist.

In eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 25 g Thallium(I)-sulfat (Überschuß) und 10 g Kaliumhydroxyd in 200 cm³ Wasser gibt man bei Zimmertemperatur 5 g Cyclopentadien und schüttelt