

119. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(76. Mitteilung¹).

Die Absorptionskurven des Azulens und der fünf Monomethyl-azulene im sichtbaren Bereich

von Pl. A. Plattner und E. Heilbronner.

(27. III. 47.)

Das Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der verschieden substituierten Azulene²). Die bisher von uns in mehreren Publikationen veröffentlichten Spektren sind alle mit einem *Loewe-Schumm*-Gitterspektroskop bestimmt worden. In diesem betrachtet, präsentiert sich das Absorptionsspektrum als eine Reihe dunkler Banden auf hellem Grund. Die für den Schwerpunkt der einzelnen, bis 25 m μ breiten Banden angegebenen Wellenlängenwerte wurden aus mehreren Ablesungen verschiedener Beobachter gemittelt, wodurch individuelle Fehler, die etwa 3 m μ betragen, so weit als möglich ausgeschaltet wurden. Die relative Intensität der einzelnen Banden kann bei der visuellen Beobachtung nur abgeschätzt werden, und wir haben uns mit der Einteilung in 5 Intensitätsstufen, ff = sehr stark, f = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, zufrieden gegeben.

Eine quantitative Messung der Extinktionen der Banden und ein Vergleich der Intensitäten derselben bei verschiedenen Azulenen ist nach dieser Methode nicht möglich.

Mit der Zunahme des Beobachtungsmaterials ergab es sich, dass mit der visuellen Methode Differenzen zwischen den Absorptionsspektren verschiedener Azulene oft nicht mehr mit genügender Sicherheit festgestellt werden konnten. Insbesondere erlaubt die Methode keine sichere Entscheidung über die Einheitlichkeit von Azulen-Präparaten und die Natur allenfalls vorhandener Verunreinigungen. Gerade der letztere Umstand bewog uns, im Zusammenhang mit Unstimmigkeiten, die sich bei der Untersuchung verschiedener Präparate von 5-Methyl-azulen ergaben, die schon lange geplante quantitative Messung der Absorptionskurven im sichtbaren Bereich für die einfachsten Azulene in Angriff zu nehmen. Die Untersuchung ermöglichte es ferner, die bereits früher³) vorgenommene Einteilung der

¹) 75. Mitt. Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Wyss und R. Sandrin, Helv. **30**, 689 (1947).

²) Vgl. dazu Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

³) Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

Azulene in verschiedene Spektral-Gruppen auf eine sicherere experimentelle Basis zu stellen.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Absorptionskurven des Azulens und der fünf Monomethyl-azulene bekanntgegeben. Über die Anwendung der bei dieser systematischen Untersuchung gewonnenen Erfahrungen auf die Beurteilung verschiedener Präparate von 5-Methyl-azulen werden wir später berichten. In den Fig. 1 und 2 sind die Resultate¹⁾ unserer Messungen in Form von Transmissionskurven wiedergegeben. Als Abszissen sind dabei die Wellenzahlen in cm^{-1} und als Ordinaten die Transmissionen in % $[(J/J_0) \times 100]$ für eine 5 cm dicke Schicht einer 10^{-3} -molaren Azulen-Lösung in Petroläther angegeben. Zu beachten ist, dass die Transmissionen auf der Ordinate in zwei verschiedenen Maßstäben (0—15% bzw. über 15%) eingezeichnet sind. Die aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 und 2 bestimmten Wellenzahlen, Wellenlängen, Transmissionen und

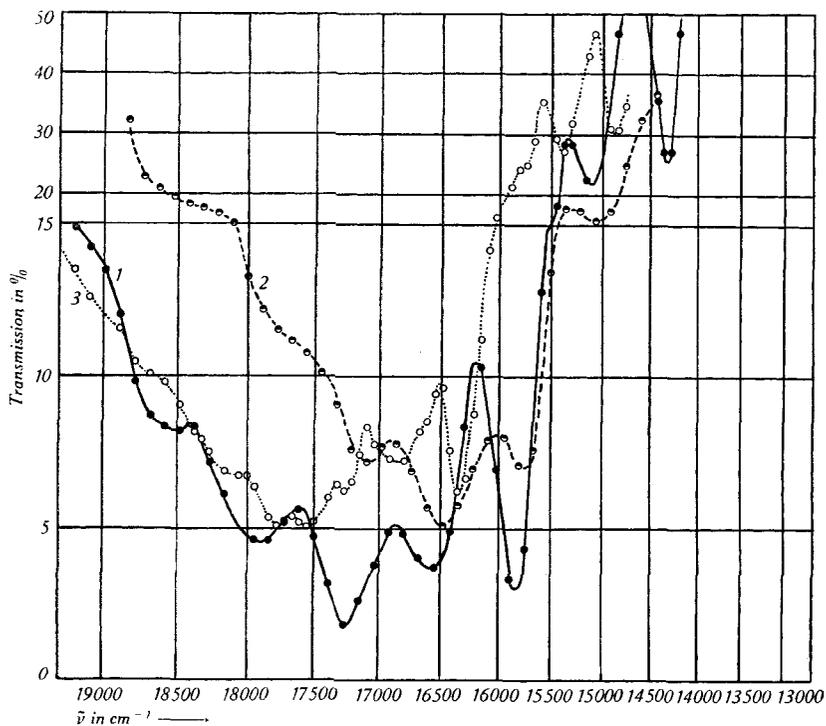


Fig. 1.

Transmissionskurven von Azulene (1), 1-Methyl-azulene (2) und 2-Methyl-azulene (3).

¹⁾ Für die Beschreibung der Aufnahme- und Auswertungs-Technik vgl. den experimentellen Teil.

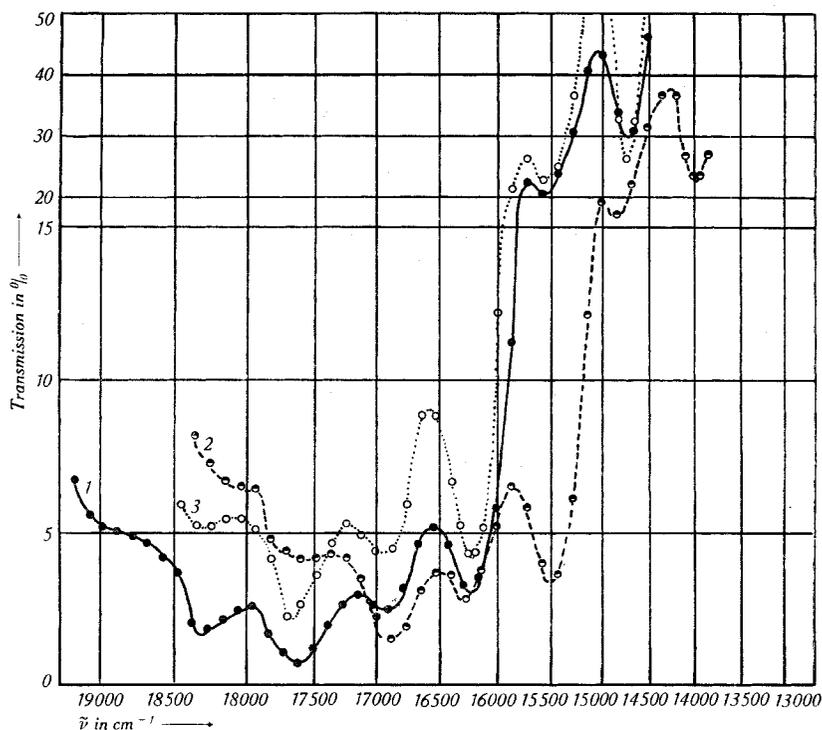


Fig. 2.

Transmissionskurven von 4-Methyl-azulen (1), 5-Methyl-azulen (2) und 6-Methyl-azulen (3).

Extinktionskoeffizienten der wichtigsten Banden sind in den Tabellen 1—6 zusammengefasst und den visuell am *Loewe-Schumm*-Spektroskop ermittelten Werten gegenübergestellt. Zum besseren Vergleich

Tabelle 1.
Azulen.

Nr.	1)	Wellenlänge in $m\mu$		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell	photometr.	visuell	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	M	697	697	14350	14350	f	25,6	118
2	M	662	661	15110	15120	s	22,0	131
3	M	633	632	15780	15820	f	3,1	302
4	M	603	603	16580	16580	s	3,7	287
5	M	579	580	17270	17260	f	1,8	349
6	M	554	558	18050	17920	s	4,6	267
7	M	533	541	18760	18500	s	8,2	217
8	—	513	—	19490	—	s	—	—
9	—	495	—	20200	—	s	—	—
10	—	479	—	20880	—	s	—	—

1) M = Maximum; I = Inflexion.

Tabelle 2.
1-Methyl-azulen.

Nr.	1)	Wellenlänge in μ		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell	photometr.	visuell	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	—	738	—	13550	—	f	—	—
2	—	705	—	14180	—	m	—	—
3	M	669	664	14950	15060	f	15,6	161
4	M	638	635	15670	15760	m	7,0	231
5	M	607	608	16470	16460	f	5,0	260
6	M	582	586	17180	17070	s	7,7	223
7	I	558	566	17920	17660	s	11,2	192
8	I	537	546	18620	18310	s	17,2	153

Tabelle 3.
2-Methyl-azulen.

Nr.	1)	Wellenlänge in μ		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell	photometr.	visuell	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	M	676	672	14790	14870	f	20,5	103
2	M	650	650	15380	15400	m	17,0	154
3	I	634	634	15770	15770	s	14,5	168
4	—	623	—	16050	—	s	—	—
5	M	613	612	16310	16340	f	6,2	241
6	I	601	601	16640	16640	s	8,3	216
7	M	592	593	16890	16850	m	7,2	228
8	M	579	579	17270	17280	m	6,2	241
9	M	570	569	17540	17580	f	5,0	260
10	M	561	562	17820	17790	m	5,0	260
11	M	551	553	18150	18080	s	7,7	222
12	I	543	545	18420	18370	s	8,0	219
13	I	533	535	18760	18700	s	10,0	200
14	I	525	529	19050	18900	s	11,6	187
15	—	518	—	19300	—	s	—	—

sind ferner alle diese Werte in den Fig. 3—8 graphisch dargestellt, wobei für die visuell bestimmten Werte die bisher²⁾ verwendete Art der Darstellung beibehalten und für die photometrisch ermittelten Grössen als Ordinate der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon [= (1/c \cdot l) \times \log J_0/J]$ aufgetragen wurde. Vergleicht man alle diese Messungen mit dem bisher publizierten Material, so zeigt sich folgendes:

1. Die Wellenlängen und Wellenzahlen der Maxima (für Kurven = Minima) stimmen, von einigen Ausnahmen, die weiter unten

¹⁾ M = Maximum; I = Inflexion.

²⁾ Vgl. z. B. *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

Tabelle 4.
4-Methyl-azulen.

Nr.	1)	Wellenlänge in $m\mu$		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell	photometr.	visuell	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	M	680	679	14710	14730	f	25,2	120
2	M	645	643	15500	15550	s	20,5	138
3	M	618	616	16180	16230	ff	3,1	301
4	M	591	590	16920	16930	m	2,4	324
5	M	568	568	17610	17610	f	0,7	431
6	M	545	545	18350	18340	s	1,6	359
7	I	525	530	19050	18850	s	5	260
8	—	507	—	19720	—	s	—	—

Tabelle 5.
5-Methyl-azulen.

Nr.	1)	Wellenlänge in $m\mu$		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell	photometr.	visuell	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	M	717	716	13940	13980	f	23,0	128
2	M	679	673	14720	14870	m	16,6	156
3	M	650	647	15390	15470	f	3,3	296
4	M	616	615	16230	16260	s	2,8	310
5	M	591	592	16920	16890	m	1,5	365
6	M	566	570	17680	17550	s	4,1	278
7	I	545	555	18360	18000	ss	6,4	239

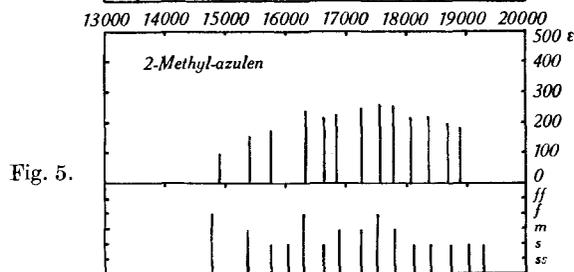
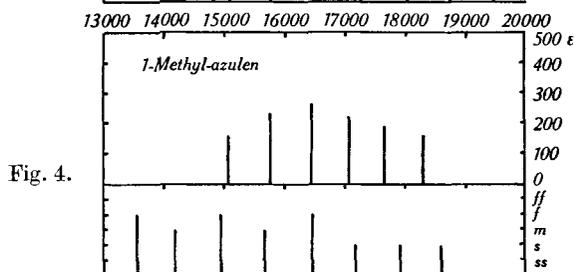
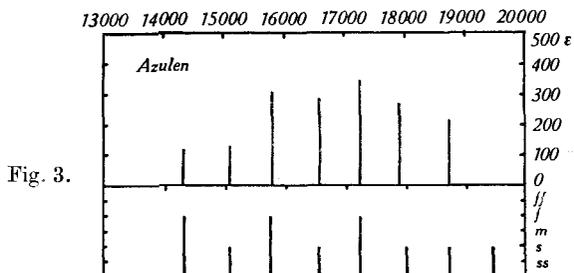
Tabelle 6.
6-Methyl-azulen

Nr.	1)	Wellenlänge in $m\mu$		Wellenzahl in cm^{-1}		Intensitäten		
		visuell ²⁾	photometr.	visuell ²⁾	photometr.	visuell	T %	ϵ
1	M	681	679	14690	14730	f	25,2	120
2	M	647	643	15470	15560	m	22,0	132
3	M	617	616	16210	16240	f	4,1	277
4	M	590	590	16960	16940	m	4,3	273
5	M	567	565	17660	17680	f	2,0	340
6	M	544	546	18400	18310	m	5,1	258
7	—	524	—	14100	—	s	—	—
8	—	505	—	19800	—	ss	—	—

¹⁾ M = Maximum; I = Inflexion.

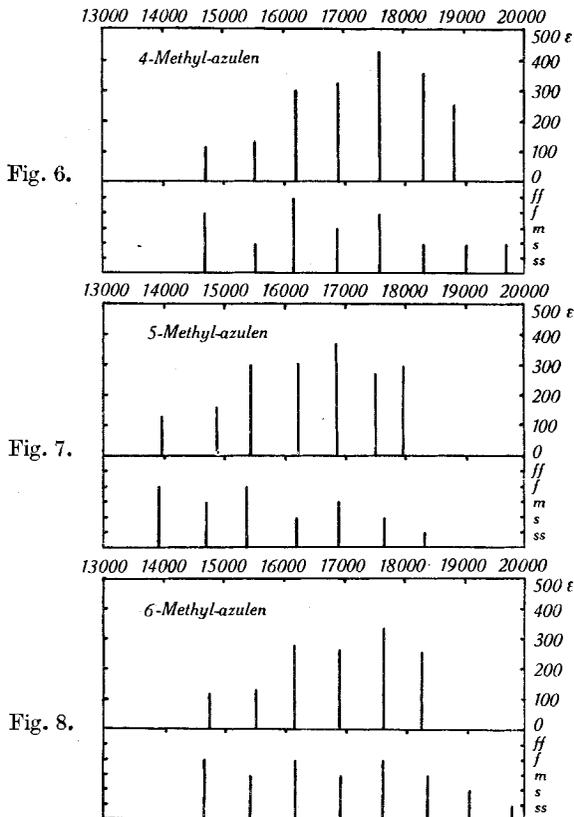
²⁾ Neue Bestimmung. Die früher (Helv. 29, 1434 (1946)) angegebenen Werte sind mit einem systematischen Ablesefehler behaftet.

noch diskutiert werden, abgesehen, sehr gut mit den visuell bestimmten Werten überein (vgl. Tabellen 1—6). Die Genauigkeit übertrifft in der Regel die $\pm 3 \mu$, die bis jetzt als Schwankung der individuellen Werte angegeben worden sind. Diese Übereinstimmung zeigt sich auch bei der Betrachtung der Fig. 3—8.



2. Bei der visuellen Bestimmung am *Loewe-Schumm*-Spektroskop kann natürlich die Intensität einer Bande nur gegen den Untergrund abgeschätzt werden, der durch die Maxima der Transmissionskurven verläuft. Ist der Unterschied zwischen der Transmission im Maximum der Bande (Kurvenminimum) und der Transmission des Untergrundes an dieser Stelle klein, so erscheint die Bande im *Loewe-Schumm*-Spektroskop als schwach, unabhängig davon, ob die absolute Transmission der betrachteten Bande gross oder klein ist. So zeigen beispielsweise die meisten langwelligeren Banden sehr ausgeprägte Kurvenminima, die sie als sehr stark erscheinen lassen, obwohl ihre Transmission gegenüber anderen als schwach bezeichneten Banden viel grösser ist.

3. Eine ähnliche Ursache liegt den relativ grossen Differenzen zugrunde, die sich zwischen den visuell bzw. photometrisch ermittelten Wellenlängen derjenigen Absorptionsbanden zeigen, die auf einem stark an- oder absteigenden Ast der Transmissionskurve stehen. Dort sind die Punkte grösster Differenz gegen den Untergrund, d. h. die visuell erscheinenden Bandenschwerpunkte, im Vergleich zu den wirklichen Minima der Transmissionskurve stets weiter vom Punkte kleinster Transmission entfernt. Dies ist die Ursache dafür, dass die visuell bestimmten Absorptionsspektren in der schematischen Darstellung der Fig. 3—8 gegenüber den photometrisch ermittelten etwas auseinandergezogen aussehen.



4. Auf der kurzwelligen Seite der Spektren erscheinen bei den visuellen Messungen noch Banden, die sich auf den Photometerkurven nicht mehr nachweisen lassen, da die Gradation der Platten in diesem Bereich nicht steil genug war.

5. Im roten Teil des Spektrums konnten dagegen alle visuell ermittelten Banden auch photometrisch gefunden werden. Eine Aus-

nahme davon bildet das 1-Methyl-azulen, dessen zwei langwelligste Banden auf den Photometerkurven unter den gegebenen Bedingungen nicht gefunden werden konnten.

Im wesentlichen konnten demnach durch diese quantitativen Messungen die mit der bequemeren visuellen Methode erzielten Resultate bestätigt werden.

Experimenteller Teil.

1. Spektrograph.

Alle Aufnahmen wurden mit einem Zweiprismen-Spektrographen der Firma *Halle* ausgeführt¹⁾. Dieser besitzt eine Öffnung von 1:6,3 und eine Dispersion von 100 Å/mm bei 7500 Å, von 44 Å/mm bei 6000 Å und von 20 Å/mm bei 5000 Å. Die Länge des Spektrums von 7500 Å bis 4500 Å beträgt ca. 10 cm. Die Durchlässigkeit des Instruments im nahen photographischen Ultrarot ist sehr gut, dagegen schneiden die leicht gelblichen Prismen das Spektrum bei etwa 4300 Å gegen das Ultraviolett hin ab. Von diesem Spektrographen wurde eine Dispersionskurve (Wellenzahlen in cm^{-1} gegen Abstand von einer bestimmten Referenzlinie in cm) angefertigt, indem das Spektrum eines Eisenbogens vermessen und mit den von *Gatterer* und *Junkes*²⁾ angegebenen Wellenlängenwerten indiziert wurde. Die Genauigkeit der Distanzmessungen auf der Platte betrug $\pm 0,01$ mm. Als Referenzlinien wurden entweder die grüne Hg-Linie (Hg c) oder Linien des Neon-Bogens verwendet.

2. Anordnung.

Auf der optischen Bank des Spektrographen war eine Wolframband-Lampe als Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum angebracht, deren glühendes Band auf der Rückseite einer Lochblende (\varnothing ca. 1 mm) abgebildet wurde. Das Loch dieser Blende diente als punktförmige Lichtquelle, deren Licht von einer Linse zu einem parallelen Bündel gefasst wurde, das nach Durchquerung eines *Pool'schen* Zentralsektors und des die zu untersuchende Lösung enthaltenden *Baly-Rohres* auf den Spektrographenspalt fiel³⁾. Der *Pool'sche* Sektor besass eine Reihe von Sektorblenden, deren Öffnungswinkel auf $\pm 1'$ gemessen worden waren und mit denen der Bereich von \mathbb{E} ($= \log J_0/J$) von 1,584 bis 0,627 mit zehn, sich um ca. 0,1 unterscheidenden Werten bedeckt werden konnte. Für eine Reihe von Vorversuchen wurde zwischen Bandlampe und Lochblende ein blaues Filter eingeschaltet, um den stark überstrahlten roten Bereich des Spektrums zu schwächen.

3. Photomaterial.

Die Vorversuche wurden für den Bereich 4500 Å bis 6400 Å auf *Gevaert* Ultra Pan-chro 8000 Platten, für den langwelligen Teil (von 6000 Å bis 8000 Å) auf *Agfa* Totalhart Platten gemacht. Diese letzteren zeigten, vielleicht infolge langer Lagerung, einen starken Empfindlichkeitsabfall von Gelb nach kürzeren Wellenlängen hin und waren unter 5300 Å sehr unempfindlich. Für die definitiven Aufnahmen wurden die „Spectroscopic Plates J-L“ der *Eastman Kodak* verwendet, die über den ganzen sichtbaren Bereich, ohne Grünlücke, bis 8500 Å empfindlich sind. Entwickelt wurde mit *Rodinal-Agfa*.

¹⁾ Für die Erlaubnis zur Benützung dieser Apparatur danken wir Herrn Prof. *v. Halban*, Leiter des Physikal.-chem. Instituts der Universität Zürich, bestens. Desgleichen danken wir Herrn Priv.-Doz. *K. Wieland* für seine freundliche Unterstützung.

²⁾ *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Bogenspektrum des Eisens, *Specola vaticana* 1935.

³⁾ *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*, *Z. El. Ch.* **42**, 628 (1936).

4. Lösungen.

Von den verschiedenen, substituierten Azulenen wurden ungefähr 10^{-3} -molare Lösungen in hochsiedendem Petroläther hergestellt. Der Petroläther wurde vorher mit 25-proz. Oleum geschüttelt und dann nach gründlichem Waschen und Trocknen über Natrium-Draht destilliert. Zur Bereitung der Lösungen wurde ungefähr die berechnete Menge der Azulene oder der Trinitro-benzolate auf 0,01 mg genau abgewogen. Die freien Azulene wurden in Petroläther gelöst und in einem Messkolben auf 25 cm³ verdünnt. Die Trinitro-benzolate wurden auf Säulen von 3 g Aluminium-oxyd (Aktivität IV) zerlegt, das Azulen mit Petroläther eluiert und die so erhaltene Lösung ebenfalls in einem Messkolben auf 25 cm³ verdünnt. Da diese Lösungen nicht genau 10^{-3} -molar waren, die Messresultate aber auf diesen Wert bezogen werden sollten, wurden die Schichtdicken bei den Aufnahmen jeweils so gewählt, dass die Absorption derjenigen einer 5 cm langen Schicht einer genau $1,00 \times 10^{-3}$ -molaren Lösung entsprach. Diese Schichtdicken sind in Tabelle A nach den Konzentrationen der Lösungen angegeben.

In der gleichen Tabelle sind die Einwagen und die Form, in welcher die Azulene eingewogen wurden, angeführt.

Tabelle A.

Azulen	Form	Ein- wage in mg	Konzentr.	Schicht- dicke in cm
1. Azulen ¹⁾	freies Azulen	3,47	$1,085 \times 10^{-3}$	4,60
2. 1-Methyl-azulen ²⁾ . .	freies Azulen	3,34	$0,940 \times 10^{-3}$	5,30
3. 2-Methyl-azulen ²⁾ . .	Trinitro-benzolat	11,15	$1,245 \times 10^{-3}$	4,05
4. 4-Methyl-azulen ³⁾ . .	Trinitro-benzolat	9,68	$1,080 \times 10^{-3}$	4,65
5. 5-Methyl-azulen ⁴⁾ . .	Trinitro-benzolat	8,27	$0,932 \times 10^{-3}$	5,35
6. 6-Methyl-azulen ⁵⁾ . .	freies Azulen	3,24	$0,914 \times 10^{-3}$	5,50

5. Aufnahme.

Die Lösungen wurden in *Baly*-Rohren spektroskopiert, deren Länge auf 1/4 mm abgelesen werden konnte. Bei einer Schichtdicke von 5 cm entspricht das einem Fehler von 0,5%. Ein weiterer Fehler rührte von der grossen Flüchtigkeit des Petroläthers her, da Verluste durch den Schliff hindurch und beim Füllen des *Baly*-Rohres nicht zu vermeiden waren. Der in dieser Weise durch Verdunstung hervorgerufene Fehler betrug 0,25 bis 0,5%.

Es wurde zunächst ein mit reinem Petroläther beschicktes *Baly*-Rohr (Schichtdicke 5 cm) in den Strahlengang gebracht und unter Verwendung der Sektorblenden Nr. 1 bis 10 (s. Tabelle B) je eine Aufnahme des Spektrums der Bandlampe gemacht.

Aus diesen Schwärzungsmarken liess sich dann für jede Wellenlänge die Schwärzungskurve (H-D-Kurve) der Platte bestimmen. Dann wurde das *Baly*-Rohr mit der Azulen-Lösung gefüllt, die Schichtdicke auf den in Tabelle A angegebenen Wert eingestellt und das Absorptionsspektrum je einmal unter Verwendung der Lichtintensität J_0

¹⁾ Pl. A. Plattner und A. St. Pfau, Helv. **20**, 224 (1937).

²⁾ Pl. A. Plattner und J. Wyss, Helv. **24**, 483 (1941).

³⁾ A. St. Pfau und Pl. A. Plattner, Helv. **19**, 867 (1936).

⁴⁾ F. Šorm, Chemický Obzor **21**, 23 (1946).

⁵⁾ Pl. A. Plattner und A. Studer, Helv. **29**, 1432 (1946).

(100%) und einmal mit dazwischengeschaltetem Sektor Nr. 10 (23,6%) aufgenommen. Dadurch wurde erreicht, dass auch im roten Spektralbereich, in dem die Bandlampe sehr intensiv strahlt und die Absorption der Azulene gering ist, die auf der Platte hervorgerufene Schwärzung noch in den linearen Teil der H-D-Kurve fällt.

Tabelle B.
Sektorensatz.

Nr.	Sektorwinkel	$E = \log \frac{J_0}{J}$	Reziproke Lichtschwächung in %
1	9° 23'	1,584	2,61
2	12° 56'	1,434	3,68
3	14° 52'	1,384	4,13
4	18° 40'	1,285	5,19
5	23° 40'	1,182	6,57
6	31° 28'	1,059	8,74
7	40° 25'	0,950	11,23
8	52° 45'	0,834	14,65
9	67° 56'	0,724	18,87
10	84° 57'	0,627	23,60

Schliesslich wurde noch auf jede Platte über und unter den Schwärzungsmarken und Absorptionsspektren ein Referenzspektrum (Hg-Bogen oder Ne-Bogen) angebracht.

6. Auswertung.

Zur Auswertung wurden die Spektren mit einem *Moll*-Photometer von *Kipp & Zonen* photometriert¹⁾. Auf ein Photogramm wurde immer ein Azulen (und zwar die beiden — mit voller und mit Sektor 10 geschwächter Intensität — aufgenommenen Spektren) sowie die 10 Schwärzungsmarken registriert. Man erhält so ein Photogramm des Spektrums in einem verzerrten Koordinatensystem, das von dem Raster des Photometers und den Schwärzungsmarken gebildet wird. Der Raster des Photometers entspricht der Verschiebung der Photoplatte im Photometer und erlaubt eine Bestimmung des Abstands_s von einer Referenzlinie zu irgendeinem Punkt des Spektrums auf 0,0025 cm genau.

Vor dem Photometrieren wurde mit einer Rasierklinge und einem Stahllineal ein feiner Strich über die Platte gezogen, der durch eine charakteristische Linie der Referenzspektren ging und auf dem Photogramm als Ausgangspunkt der Bestimmung der Wellenzahlen benützt wurde. Diese liessen sich aus den in cm gemessenen Abständen mit Hilfe der Dispersionskurve leicht bestimmen. Die Bestimmung der Transmission geschah in folgender Weise:

Aus den 10 Schnittpunkten, die die Schwärzungsmarken mit der Rasterlinie irgendeiner Wellenlänge ergeben, lässt sich die H-D-Kurve der Photoplatte für diese Wellenlänge bestimmen. Für unsere Zwecke war es von Vorteil, statt dieser Kurve eine solche in der die Transmission in % gegen die Schwärzung aufgetragen war, zu verwenden.

¹⁾ Für die Erlaubnis, dieses Instrument benützen zu dürfen, danken wir Herrn Prof. F. Almsy bestens.

Die Aufteilung dieser Kurve in 9 Teilstücke, entsprechend den 9 Intervallen zwischen den Schwärzungsmarken, ist genügend fein, um eine lineare Interpolation zwischen je zwei von ihnen zu erlauben. Der Schnittpunkt der Photometerkurve mit diesen Transmission-Schwärzungskurven ergab dann den Wert der Transmission für die entsprechende Wellenlänge.

Die Zahl der pro Kurve so ermittelten Punkte ergibt sich aus den graphischen Darstellungen der Transmissionskurven.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

120. Neue Derivate des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins

von H. Rupe und W. Thommen.

(27. III. 47.)

Wie in den früheren Arbeiten von *H. Rupe* mit seinen Mitarbeitern¹⁾ gezeigt wurde, entsteht bei der katalytischen Hydrierung von „*Reissert'schem Körper*“²⁾ ein Benzoylderivat des 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolins. Durch Verseifung mit Salzsäure erhielten sie daraus eine sehr reaktionsfähige Base, das 2-Aminomethyl-tetrahydro-chinolin³⁾. Von diesem wurden bereits von *H. Rupe* mit *H. von Bidder*⁴⁾ und mit *A. Gassmann*⁵⁾ verschiedene Derivate zur Charakterisierung dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit setzten wir uns zum Ziele, durch geeignete Reaktionen mit dieser Base des Tetrahydro-chinolins zu neuen ringförmigen Derivaten zu gelangen.

Es wurden zunächst die Umsetzungen mit Oxalestern studiert. Gibt man entweder Oxalsäure-dimethylester oder Oxalsäure-diäthylester zu der Base, so entsteht zunächst eine klare, zähflüssige Masse, die sich bald auf 70° erwärmt und schliesslich zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Es zeigt sich, dass man dabei ein ringförmiges Amid (Formel I) erhält, das den Smp. 214—215° besitzt. Daneben

¹⁾ *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, Helv. 20, 209 (1937); H. Rupe, A. Gassmann, Helv. 22, 1241 (1939).*

²⁾ *Reissert, B. 38, 1610 (1905).*

³⁾ *H. Rupe, R. Paltzer, K. Engel, l. c.; H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*

⁴⁾ *H. Rupe, H. von Bidder, Helv. 22, 1269 (1939).*

⁵⁾ *H. Rupe, A. Gassmann, l. c.*