

kann variiert werden, nicht aber deren Konzentration. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde wie oben vom Austauscher abgetrennt und analysiert. Dies wurde so oft wiederholt, bis auch nach Zugabe grösserer Mengen der Lösung des anderen Gegenions kein NH_4^+ mehr in die Aussenlösung trat. Aus den so gemessenen Werten können ohne weiteres die Äquivalentbrüche der einzelnen Ionen am Austauscher und in der Lösung sowie die Selektivitätskoeffizienten berechnet werden.

In der Aussenlösung wurde NH_4^+ nach *Parnas*²⁵⁾ oder, wenn die Konzentration des NH_4^+ kleiner als etwa $2 \cdot 10^{-4}$ -n. war, kolorimetrisch mit *Nessler's Reagens*²⁶⁾ bestimmt. — Die Erdalkali- und Alkaliionen wurde flammenphotometrisch mit dem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU mit Flammzusatz, bestimmt. — H^+ wurde elektrometrisch titriert.

Herrn Prof. Dr. *R. Signer*, Organisch-chemisches Institut der Universität Bern, sei bestens für die Polystyrolsulfonsäuren verschiedenen Sulfonierungsgrades, die er in freundlicher Weise für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung herstellte, gedankt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus dem *Weinbaufonds des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

SUMMARY.

Ion-exchange equilibria measurements were made on soluble polystyrene sulfonic acids and polyacrylic acids of different exchange capacities. The exchange of Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , and H^+ against NH_4^+ was measured with the dialysis method. The results obtained are similar to those obtained with cross-linked ion-exchange resins. The selectivity for the selectively adsorbed ion increases with increasing exchange capacity.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁵⁾ *J. K. Parnas & K. Heller*, *Biochem. Z.* **152**, 1 (1924).

²⁶⁾ *D. Meier & W. D. Treadwell*, *Helv.* **34**, 155 (1951).

125. Aminosäure-Analoga aus der Hydrazinreihe I

von **K. Ronco** und **H. Erlenmeyer**

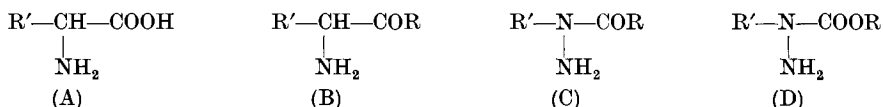
(10. IV. 56.)

In den Untersuchungen von *F. E. Lehmann*¹⁾ ist gezeigt worden, dass die mit natürlichen Aminosäuren (A) strukturverwandten Aminoketone (B) an der amputierten Schwanzspitze der Xenopuslarve eine regenerationshemmende Wirkung zeigen.

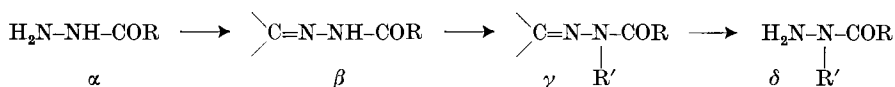
Es war daher von Interesse, weitere strukturanaloge Verbindungen dieser Art kennen zu lernen. Im Folgenden beschreiben wir an

¹⁾ *F. E. Lehmann, A. Bretscher, H. Kühne, E. Sorkin, M. Erne & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **33**, 1217 (1950); *F. E. Lehmann, R. Weber, H. Aebi, J. Bäumler & H. Erlenmeyer*, *Helv. Physiol. Acta* **12**, 147 (1954). Vgl. auch *H. Erlenmeyer & H. Kühne*, *Helv.* **32**, 370 (1949).

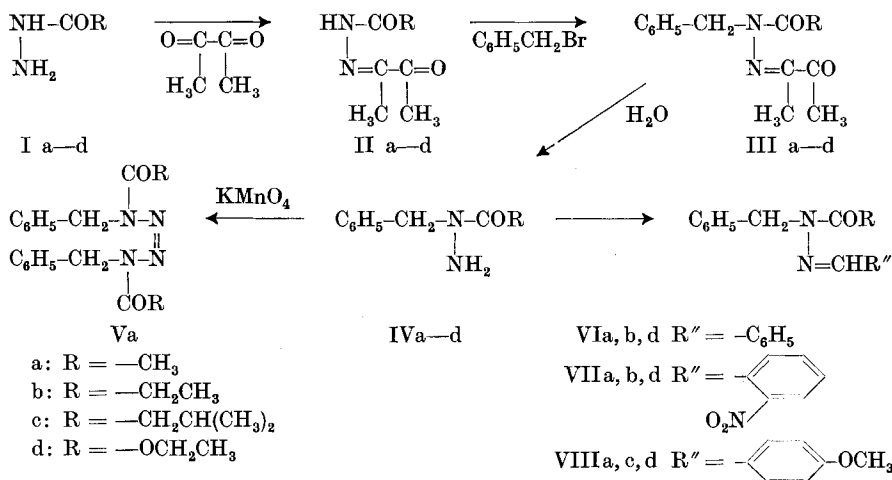
einigen Beispielen die Synthese der „Aza-aminoketone“ (C), d. h. N-Alkyl-N-acylhydrazine, einer bisher wenig bearbeiteten Verbindungsklasse²⁾, sowie der bisher unbekanntenen „Aza-aminosäureester“ (D).



Da die direkte N₁-Alkylierung der Säurehydrazide (I a–c), die zu Verbindungen vom Typus C führen würde, schwierig ist, schlugen wir in Anlehnung an eine Arbeit von O. Diels & A. vom Dorp³⁾ den Umweg über die entsprechenden Hydrazone (α–δ) ein⁴⁾.



Als Carbonylkomponente verwendeten wir Diacetyl⁵⁾.



Das Monoacetylhydrazon des Diacetyls (IIa) wurde nach O. Diels⁶⁾ aus Acetylhydrazin und Diacetyl dargestellt. Die noch unbekanntenen Monohydrazone IIb und c gewannen wir in entsprechen-

²⁾ J. Cymerman-Craig, D. Willis, S. D. Rubbo & J. Edgar, Nature **176**, 34 (1955); J. Cymerman-Craig & D. Willis, J. chem. Soc. **1955**, 4315.

³⁾ O. Diels & A. vom Dorp, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 3188 (1903).

⁴⁾ Das von diesen Autoren auf dem beschriebenen Weg dargestellte und von ihnen als N-Methyl-N-acetylhydrazin bezeichnete Produkt erwies sich, wie unsere später zu publizierenden Versuche ergaben, als Di-N-methyl-N-acetylhydrazon des Diacetyls.

⁵⁾ In unseren ersten Versuchen verwendeten wir Benzaldehyd, jedoch gelang es nicht, die gebildeten Benzalderivate am N₁ zu alkylieren; es traten hierbei unerwünschte Nebenreaktionen auf.

⁶⁾ O. Diels, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 351 (1902).

der Arbeitsweise. Die N-Benzylieerung der Verbindungen IIa und b in siedendem Xylol verlief gut, hingegen erhielten wir die Verbindung IIIc nur in ungenügender Ausbeute und mit dem Ausgangsmaterial IIc verunreinigt. Versuche zur Alkylierung unter erhöhtem Druck verliefen ebenfalls unbefriedigend. Schliesslich führte eine Übertragung und Modifikation der N-Alkylierung von Amidcn mit KOH in Aceton nach *I. J. Pachter & M. C. Kloetzel*⁷⁾ zu guten Ergebnissen. Wir isolierten hierbei das Kaliumsalz der Verbindung IIc, suspendierten es in abs. Aceton und setzten mit Benzylbromid um.

Die Spaltung der Hydrazone IIIa–c verlief einheitlich.

Zur Charakterisierung wurde aus der Verbindung IVa durch Oxydation mit KMnO_4 in abs. Aceton⁸⁾ bei 0° das entsprechende Tetrazen Va dargestellt. Als weitere Derivate wurden die Hydrazone VIa, b, d, VIIa, b, d und VIIIa, c, d gewonnen⁹⁾.

Die Synthese der Verbindung IVd (Typus D) gelang ebenfalls nach dem für die Verbindungen vom Typus C angewandten Reaktionsschema (I–IV). Das noch unbekanntc Monocarbäthoxyhydrason des Diacetyls (II d) gewannen wir analog wie die Hydrazone IIa–c. Bei der N-Benzylieerung der Verbindung II d erhielten wir nur nach der erwähnten Acetonmethode⁷⁾ befriedigende Resultate. Die Spaltung des Mono-N-benzyl-N-carbäthoxyhydrasons des Diacetyls (III d) verlief nicht einheitlich; wir isolierten neben dem gesuchten N-Benzyl-N-carbäthoxyhydrasin (IV d) eine grössere Menge Di-N-benzyl-N-carbäthoxyhydrason des Diacetyls, das sich vermutlich aus den Spaltprodukten bildet und seinerseits schwerer spaltbar ist.

Über die biologische Wirkung der Verbindungen wird später berichtet.

Experimenteller Teil.

N-Benzyl-N-acetylhydrasin (IVa) und Derivate.

Acetylhydrasin (Ia) wurde nach *Th. Curtius & T. S. Hofmann*¹⁰⁾ aus Essigsäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt (Ausbeute ca. 45%). Durch Umsatz mit Diacetyl erhielt man daraus das

Mono-acetylhydrason des Diacetyls (IIa)⁶⁾. Rohausbeute ca. 85%. Aus Essigester farblose, feine Nadeln vom Smp. 161–162° (Lit.⁶⁾ 166–167°). Reinausbeute ca. 75%.

Mono-N-benzyl-N-acetylhydrason des Diacetyls (IIIa). Man löste 7 g der Verbindung IIa in 100 cm³ abs. Xylol bei 100° und trug bei 125° unter intensivem Rühren 1,8 g Kalium portionsweise ein. Nach 2stündigem Erwärmen auf 120–130° entstand ein intensiv gelbes, feinverteiltcs Kaliumsalz. Sodann wurden in 10 Min. 15 g

⁷⁾ *I. J. Pachter & M. C. Kloetzel*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1321 (1952).

⁸⁾ Eine andere oft verwendete Methode mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform führte nicht zum Ziel.

⁹⁾ Bekannt war bisher nur das Benzaldehyd-acetyl-benzylhydrason (VIa): *Th. Curtius & E. Quedenfeldt*, *J. prakt. Chem.* [2] **58**, 378 (1898); *Th. Curtius*, *J. prakt. Chem.* [2] **62**, 89 (1900). Diese Autoren erhielten es durch Acetylieren von Benzalbenzylhydrasin mit Essigsäureanhydrid in Alkohol. Das Hydrason erwies sich als schwer hydrolysierbar.

¹⁰⁾ *Th. Curtius & T. S. Hofmann*, *J. prakt. Chem.* [2] **53**, 524 (1896).

Benzylbromid zugetropft. Nach ca. 2stündigem Erwärmen auf 130° begann sich Kaliumbromid abzuschneiden, und nach 6 Std. war die Reaktion beendet. Es wurde noch 4 Std. bei 130° gerührt, nach Erkalten abgenutscht, der KBr-Rückstand mit Xylol gewaschen und das Filtrat bei 0,1 mm/100—105° eingedampft. Der Rückstand wurde bei 50° mit dreimal 50 cm³ Petroläther (Sdp. 40—55°) extrahiert und der so erhaltene Extrakt im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Es bildete sich eine ölige Abscheidung, die bald kristallin erstarrte. Es wurde abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Man erhielt 5,8 g und durch weiteres Einengen der Mutterlauge noch 1,2 g Rohprodukt. Dreimal aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert, schmolz das farblose Mono-N-benzyl-N-acetylhydrazon des Diacetyls (IIIa) bei 53—54°.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$	Ber. C 67,22	H 6,94	N 12,06%
	Gef. ,, 67,10	,, 6,62	,, 12,19%

N-Benzyl-N-acetylhydrazin (IVa). 5 g der Verbindung IIIa wurden mit 50 cm³ Äthanol und 50 cm³ dest. Wasser 1 Std. im N₂-Strom am Rückfluss erhitzt. Dann wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 75—90° unter Rühren und ständigem Durchleiten von N₂ während 8 Std. unter zeitweiliger Zugabe von Äthanol und dest. Wasser abgetrieben. Nach dieser Zeit war das Destillat frei von Diacetyl. Die das Hydrazin IVa enthaltende Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingengt. Zur Vertreibung von Spuren Wasser wurde zweimal in abs. Äthanol gelöst und wie oben eingedampft. Das erhaltene Öl erstarrte bei -10°; es wurde zur Reinigung zweimal aus abs. Äther kristallisiert und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 50—51°.

$C_9H_{12}ON_2$	Ber. C 65,83	H 7,37	N 17,06%
	Gef. ,, 65,91	,, 7,35	,, 16,94%

1,4-Dibenzyl-1,4-diacetyl-tetrazen-(2) (Va). Zu einer Lösung von 300 mg N-Benzyl-N-acetylhydrazin (IVa) in 50 cm³ abs. Aceton tropfte man bei 0° während etwa 2 Std. eine Lösung von KMnO₄ in abs. Aceton, bis die violette Farbe bestehen blieb. Nach dem Filtrieren wurde die noch violette Lösung bei 0° bis zur vollständigen Entfärbung stehen gelassen, nochmals filtriert und im Vakuum eingedampft. Das erhaltene Öl, das bei -10° erstarrte, wurde zur Entfernung von wenig Ausgangsmaterial mit 10 cm³ Petroläther extrahiert und der verbleibende Rückstand zweimal aus je 70 cm³ abs. Äther kristallisiert. Smp. 187—188°.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$	Ber. C 66,65	H 6,22	N 17,27%
	Gef. ,, 66,45	,, 6,26	,, 17,47%

Hydrazone des N-Benzyl-N-acetylhydrazins (VI—VIIIa). a) mit *Benzaldehyd* (VIa). Eine Lösung von 200 mg N-Benzyl-N-acetylhydrazin in abs. Äthanol wurde mit etwas überschüssigem Benzaldehyd versetzt, 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei 0° stehengelassen. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, das schwach gelbliche Öl erstarrte bei -10°; nach dem Abnutschen und Waschen mit Petroläther kristallisierte man aus 60-proz. Äthanol um. Smp. 78—79° (Lit.⁹) 78°).

b) mit *o-Nitrobenzaldehyd* (VIIa). 210 mg IVa, gelöst in 2 cm³ abs. Äthanol, wurden mit 190 mg o-Nitrobenzaldehyd in 3 cm³ abs. Äthanol versetzt, 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei -10° stehengelassen. Der Kristallbrei wurde abgenutscht, mit wenig Äthanol gewaschen und aus abs. Äther kristallisiert. Smp. 97—98°.

$C_{16}H_{15}O_3N_3$	Ber. C 64,63	H 5,09	N 14,14%
	Gef. ,, 64,70	,, 5,18	,, 14,41%

c) mit *p-Methoxybenzaldehyd* (VIIIa). Eine Lösung von 210 mg IVa in 2 cm³ abs. Äthanol wurde mit 170 mg p-Methoxybenzaldehyd versetzt, 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei -10° stehengelassen. Der Kristallbrei wurde abgenutscht, mit wenig Äthanol gewaschen und aus Essigester kristallisiert. Smp. 147—147,5°.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 72,32	H 6,43	N 9,92%
	Gef. ,, 72,60	,, 6,30	,, 9,87%

N-Benzyl-N-propionylhydrazin (IVb) und Derivate.

Propionylhydrazin (Ib) wurde nach *Th. Curtius & H. Hillé*¹¹⁾ aus Propionsäure-äthylester und Hydrazinhydrat dargestellt (Ausbeute ca. 65%).

Mono-propionylhydrazon des Diacetyls (IIb). Zu einer Lösung von 11,6 g Diacetyl in 50 cm³ Wasser wurden unter intensivem Rühren rasch 8,8 g Propionylhydrazin in 30 cm³ Wasser gegeben. Die nach einigen Min. erfolgte dicke Ausscheidung wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum bei 90° getrocknet; 15,4 g rohes Hydrazon IIb. Aus Essigester farblose Nadeln vom Smp. 133–133,5°. Reinausbeute ca. 85%.

$C_7H_{12}O_2N_2$	Ber. C 53,83	H 7,75	N 17,94%
	Gef. „ 53,74	„ 7,81	„ 17,94%

Mono-N-benzyl-N-propionylhydrazon des Diacetyls (IIIb). Aus 7,81 g IIb und 1,8 g Kalium wurde, wie bei IIIa beschrieben, das Kaliumsalz dargestellt. Nach der Reaktion mit Benzylbromid und der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt man insgesamt 6,2 g rohes IIIb, Smp. 56–57° nach zweimaligem Kristallisieren aus Petroläther und Sublimieren im Hochvakuum.

$C_{14}H_{18}O_2N_2$	Ber. C 68,27	H 7,37	N 11,37%
	Gef. „ 68,37	„ 7,26	„ 11,23%

N-Benzyl-N-propionylhydrazin (IVb). Die Spaltung von 5 g Mono-N-benzyl-N-propionylhydrazon des Diacetyls (IIIb) erfolgte analog (IVa). Kleine Mengen Dihydrazon, welche in abs. Äthanol, wie auch in abs. Äther, schwerer löslich sind, wurden durch Filtration abgetrennt. Das im Hochvakuum sublimierte N-Benzyl-N-propionylhydrazin (IVb) schmilzt bei 58–59°.

$C_{10}H_{14}ON_2$	Ber. C 67,38	H 7,92	N 15,72%
	Gef. „ 67,63	„ 8,04	„ 15,54%

Hydrazone des N-Benzyl-N-propionylhydrazins (VIb und VIIb).
a) mit *Benzaldehyd* (VIb). Eine Lösung von 180 mg N-Benzyl-N-propionylhydrazin (IVb) in 4 cm³ abs. Äthanol wurde mit 130 mg Benzaldehyd 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei –10° stehengelassen. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, das schwach gelbliche Öl erstarrte bei –10°. Nach dem Abnutschen wurde aus Petroläther (Sdp. 40–55°) kristallisiert. Smp. 67–68°.

$C_{17}H_{18}ON_2$	Ber. C 76,66	H 6,81	N 10,52%
	Gef. „ 76,93	„ 6,58	„ 10,61%

b) mit *o-Nitrobenzaldehyd* (VIIb). 180 mg IVb in 2 cm³ abs. Äthanol wurden mit 155 mg *o*-Nitrobenzaldehyd in 3 cm³ abs. Äthanol versetzt, 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei –10° stehengelassen. Der Kristallbrei wurde abgenutscht, mit wenig Äthanol gewaschen und aus abs. Äther kristallisiert. Smp. 68,5–69°.

$C_{17}H_{17}O_3N_3$	Ber. C 65,58	H 5,50	N 13,50%
	Gef. „ 65,83	„ 5,34	„ 13,73%

N-Benzyl-N-isovaleronylhydrazin (IVc) und Derivate.

Isovaleronylhydrazin (Ic) wurde nach *Th. Curtius & H. Hillé*¹²⁾ aus Isovaleriansäure-äthylester und Hydrazinhydrat dargestellt.

Mono-isovaleronylhydrazon des Diacetyls (IIc). Zu einer Lösung von 25,8 g Diacetyl in 110 cm³ Wasser wurden unter intensivem Rühren rasch 23,2 g Ic, gelöst in 80 cm³ Wasser, gegeben. Die nach einigen Min. erfolgte dicke Ausscheidung wurde abgenutscht, mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuum bei 60° getrocknet. Rohausbeute 33 g. Aus Essigester gelbliche Nadeln vom Smp. 90,5–91°.

$C_9H_{16}O_2N_2$	Ber. C 58,67	H 8,75	N 15,21%
	Gef. „ 58,89	„ 8,89	„ 15,22%

¹¹⁾ *Th. Curtius & H. Hillé*, J. prakt. Chem. [2] **64**, 404 (1901).

¹²⁾ *Th. Curtius & H. Hillé*, J. prakt. Chem. [2] **64**, 411 (1901).

Mono-N-benzyl-N-isovaleronylhydrazon des Diacetyls (IIIc). Man löste 12,9 g IIc in 150 cm³ abs. Xylol bei 100° und trug bei 125° unter intensivem Rühren 2,55 g Kalium in Portionen ein. Nach 2stündigem Erwärmen auf 120—130° war ein gelbliches, feinverteiltetes Kaliumsalz entstanden. Nach dem Erkalten wurde dieses abgenutscht, mit wenig Xylol gewaschen, in 100 cm³ abs. Aceton suspendiert und unter Rühren bei 40—45° 16 g Benzylbromid in 30 cm³ abs. Aceton zugetropft. Es wurde 20 Std. bei 50—55° weitergerührt, erkalten gelassen, abgenutscht, der KBr-Rückstand mit Aceton nachgewaschen und das Filtrat bei 0,1 mm, zuletzt bei 105°, eingedampft. Der Rückstand wurde bei 50° dreimal mit 50 cm³ Petroläther (Sdp. 40—55°) extrahiert. Beim Abkühlen der erhaltenen Lösung auf -10° kristallisierte das Hydrazon IIIc in schwach gelblichen Nadeln. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Petroläther, Smp. 54,5—55°.

$C_{16}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 70,04 H 8,08 N 10,21%
Gef. „ 69,92 „ 7,92 „ 10,39%

N-Benzyl-N-isovaleronylhydrazin (IVc). Die Spaltung von 3 g der Verbindung IIIc erfolgte wie bei IVa beschrieben. Das Rohprodukt erstarrte nicht bei -10°. Es wurde deshalb im Kugelrohr nach *Späth* zweimal bei 100—105°/0,01 mm destilliert. Man erhielt 1,4 g (62%) reines IVc als schwach gelbliches Öl.

$C_{12}H_{18}ON_2$ Ber. C 69,87 H 8,80 N 13,58%
Gef. „ 69,69 „ 8,55 „ 13,39%

Hydrazon des N-Benzyl-N-isovaleronylhydrazins mit p-Methoxybenzaldehyd (VIIIc). 260 mg N-Benzyl-N-isovaleronylhydrazin (IVc) in 4 cm³ abs. Äthanol wurden mit 170 mg p-Methoxybenzaldehyd 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei -10° stehengelassen. Der Kristallbrei wurde abgenutscht, mit wenig Petroläther gewaschen und aus Petroläther kristallisiert. Smp. 66—67°.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 74,04 H 7,46 N 8,64%
Gef. „ 74,20 „ 7,63 „ 8,67%

N-Benzyl-N-carbäthoxyhydrazin (IVd) und Derivate.

Hydrazincarbonsäure-äthylester (Id) wurde nach *P. Gutmann*¹³⁾ aus Hydrazinhydrat und Chlorameisensäure-äthylester dargestellt (Ausbeute ca. 45%).

Monocarbäthoxyhydrazon des Diacetyls (IIId). Zu einer Lösung von 11,6 g Diacetyl in 50 cm³ Wasser wurden unter intensivem Rühren rasch 10,4 g Id in 25 cm³ Wasser gegeben. Die nach wenigen Min. erfolgte grobkörnige Ausscheidung wurde abgenutscht und mit wenig Wasser gewaschen. Rohausbeute 16,5 g. Aus Essigester farblose Nadeln vom Smp. 140—141°. Reinausbeute 90%.

$C_7H_{12}O_3N_2$ Ber. C 48,80 H 7,02 N 16,28%
Gef. „ 48,78 „ 6,93 „ 16,44%

Mono-N-benzyl-N-carbäthoxyhydrazon des Diacetyls (IIIId). Das beige gelbe Kaliumsalz wurde wie bei IIIc aus 8,6 g Monocarbäthoxyhydrazon des Diacetyls (IIId) in 80 cm³ abs. Xylol mit 1,5 g Kalium dargestellt. Nach dem Suspendieren in 70 cm³ abs. Aceton wurden bei 40° unter Rühren 10 g Benzylbromid in 20 cm³ abs. Aceton zugetropft. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie bei IIIc. Das Rohprodukt erstarrte nicht bei -10° und wurde im Kugelrohr nach *Späth* zweimal bei 90—95°/0,005 mm destilliert. Man erhielt 6 g (45,8%) reines IIIId als gelbes Öl.

$C_{14}H_{18}O_3N_2$ Ber. C 64,10 H 6,92 N 10,68%
Gef. „ 63,89 „ 6,90 „ 10,96%

N-Benzyl-N-carbäthoxyhydrazin (IVd). Die Spaltung von 4,6 g IIIId erfolgte analog IVa. Das erhaltene Rohprodukt erstarrte nicht bei -10° und wurde im Kugelrohr nach *Späth* destilliert. Man erhielt eine erste Fraktion bei 95—115°/0,05 mm und eine zweite bei 140—160°/0,01 mm. Die erste Fraktion wurde bei 80—85°/0,01 mm redestilliert; 1,6 g (47%) schwach gelbliches Öl.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$ Ber. C 61,83 H 7,27 N 14,42%
Gef. „ 62,16 „ 7,02 „ 14,64%

¹³⁾ Diss. *P. Gutmann*, Über den Hydrazinmonocarbonester, Heidelberg 1903.

Die zweite Fraktion erstarrte bei -10° . Die Substanz wurde zweimal aus abs. Äther kristallisiert; Smp. $89,5-90^{\circ}$. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um das Di-N-benzyl-N-carbäthoxyhydrazon des Diacetyls.

$C_{24}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 65,73 H 6,90 N 12,78%
Gef. „ 65,94 „ 7,20 „ 12,66%

Hydrazone des N-Benzyl-N-carbäthoxyhydrazins (VId–VIIId). a) mit Benzaldehyd (VId). 220 mg N-Benzyl-N-carbäthoxyhydrazin (IVd) wurden mit 150 mg Benzaldehyd wie bei VIb kondensiert. Aus Petroläther Smp. $64-65^{\circ}$.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 9,92% Gef. N 9,89%

b) mit *o*-Nitrobenzaldehyd (VIIId). Das Hydrazon wurde aus 220 mg IVd mit 190 mg *o*-Nitrobenzaldehyd wie bei VIIb gewonnen. Aus abs. Äthanol Smp. $89,5-90,5^{\circ}$.

$C_{17}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 12,84% Gef. N 12,83%

c) mit *p*-Methoxybenzaldehyd (VIIId). 220 mg IVd in 4 cm^3 abs. Äthanol wurden mit 170 mg *p*-Methoxybenzaldehyd 24 Std. bei 20° und 2 Tage bei -10° stehengelassen. Der Alkohol wurde im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl mit 5 cm^3 Petroläther (Sdp. $40-55^{\circ}$) kochend gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Hydrazon VIIIId. Aus Petroläther/Äther (1:1) Smp. $77-78^{\circ}$.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ Ber. N 8,97% Gef. N 8,95%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

SUMMARY.

Several potential amino acid antagonists of the general formula $R'-N(NH_2)COR$ were synthesized.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

126. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

117. Mitteilung¹⁾.

Über die drei isomeren Benz-azulene:

I. Synthese des 4,5-Benz-azulens²⁾

von Else Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser und E. Heilbronner.

(18. IV. 56.)

Einleitung.

Zahlreiche Beispiele aus der Chemie alternierender und nicht alternierender Aromaten zeigen, dass bereits die semiquantitativen, auf quantenmechanischen Näherungsmethoden fundierten Elektrophiltheorien³⁾ einfachster Fassung zu recht zuverlässigen Voraussagen

¹⁾ 116. Mitt. Helv. **39**, 858 (1956).

²⁾ Vorläufige Mitteilung: Else Kloster-Jensen, E. Kováts, A. Eschenmoser & E. Heilbronner, Chemistry & Ind. **1956**, R. 38, vgl. auch Dissertation Else Kloster-Jensen, ETH. Zürich, 1956.

³⁾ Vgl. z. B. C. A. Coulson, Valence, Oxford 1952; B. Pullman & A. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1953; H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, Berlin 1954.