

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 Elektrophortheorien³⁾ 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.

bestimmter chemischer und physiko-chemischer Eigenschaften befähigt sind⁴). Insbesondere hat die sogenannte LCAO-MO-Theorie in ihrer nullten, *Hückel'schen* Näherung⁵) unter anderem zu einer Klärung und Systematisierung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Lichtabsorption aromatischer Kohlenwasserstoffe geführt⁶)⁶), die Voraussagen auch feinerer Effekte⁷) mit einer den experimentellen Daten adäquaten Präzision erlaubt. Dies betrifft vor allem die Lage der langwelligsten Absorptionsbande eines Aromaten (im allgemeinen $N \rightarrow V_1$ -Übergang, charakterisiert durch λ_{\max} der Bande, bzw. durch die Lage ihres Schwerpunktes⁸)), die relativ zu den Positionen der entsprechenden Banden anderer unsubstituierter, aromatischer Kohlenwasserstoffe mit verschwindenden, nur kleine Abweichungen betreffenden Ausnahmen a priori berechnet werden kann.

Um so bemerkenswerter ist das deutliche Versagen⁹)¹⁰) der LCAO-MO-Theorie nullter Annäherung bei der Voraussage der Sequenz der langwelligsten Absorptionsmaxima der Verbindungen Azulen (I), 1,2-Benz-azulen (II) und 5,6-Benz-azulen (IV), für welches Versagen keine sterischen Gründe¹¹) verantwortlich gemacht werden können.

Lage der langwelligsten Bande:

MO-theoretische Voraussage⁹)¹⁰): $\lambda_{\max}(\text{IV}) > \lambda_{\max}(\text{II}) > \lambda_{\max}(\text{I})$

Experimentell¹²): $\lambda_{\max}(\text{II}) > \lambda_{\max}(\text{I}) > \lambda_{\max}(\text{IV})$

Es war deshalb von Interesse, durch eine vergleichende experimentelle Untersuchung gewisser chemischer und physiko-chemischer Eigenschaften der drei Isomeren 1,2-Benz-azulen (II)¹³)¹⁴)¹⁵), 4,5-

⁴) Es handelt sich dabei vor allem um Eigenschaften, die sich mit den Energieverhältnissen in Verbindungen mit ausgedehnten π -Elektronen-Systemen verknüpfen lassen.

⁵) *E. Hückel*, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938.

⁶) Vgl. z. B. *M. J. S. Dewar*, *J. chem. Soc.* **1950**, 2329; **1952**, 3532, 3544.

⁷) So zum Beispiel das Auftreten wechselnd bathochromer und hypsochromer Verschiebungen bei der Substitution nicht alternierender aromatischer Kohlenwasserstoffe: vgl. *C. A. Coulson*, *Proc. physic. Soc. London* **65**, 933 (1952).

⁸) Diese Festlegung wird durch die Messmethodik (Absorptionsspektren bestimmt in Lösungen bei Zimmertemperatur) bedingt. Die so gemessenen Wellenlängen λ_{\max} bzw. λ (Schwerpunkt) entsprechen daher nur näherungsweise dem berechenbaren „senkrechten“ Übergang.

⁹) *J. Weinmann*, Diplomarbeit ETH, Zürich, WS. 1952.

¹⁰) *G. Berthier*, *B. Pullman* & *Mme. J. Baudet*, *J. Chim. physique* **50**, 209 (1953).

¹¹) Eine Zusammenfassung über die sterischen Beeinflussungen der langwelligsten Absorptionsbande aromatischer Kohlenwasserstoffe findet sich bei: *E. A. Braude*, „Ultra-violet and Visible Light Absorption“; in: *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (*E. A. Braude* & *F. C. Nachod*, eds.), New York 1955, Seite 131.

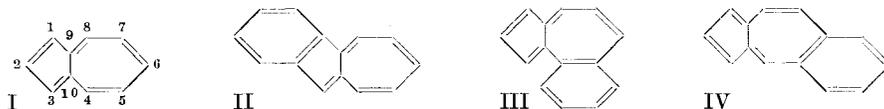
¹²) *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* & *W. Keller*, *Helv.* **32**, 2464 (1949).

¹³) *D. A. S. Horn*, *J. R. Nunn* & *W. S. Rapson*, *Nature* **160**, 829 (1947); *J. R. Nunn* & *W. S. Rapson*, *J. chem. Soc.* **1949**, 825.

¹⁴) *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst*, *J. Chopin* & *G. Winteler*, *Helv.* **31**, 501 (1948).

¹⁵) *W. Treibs*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **81**, 38 (1948).

Benz-azulen (III), 5,6-Benz-azulen (IV)¹²⁾¹⁶⁾ und des Azulens (I) Daten zu sammeln, die als Grundlagen der in diesem Fall offensichtlich notwendigen Verfeinerungen der MO-Theorie¹⁰⁾¹⁷⁾ dienen können.



Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese des 4,5-Benz-azulens (III), des einzigen Vertreters der oben zitierten Reihe, der bis jetzt trotz wiederholter Versuche¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ noch nicht in reiner Form erhalten werden konnte. Ausserdem sollen die Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich der drei isomeren Benz-azulene und des Azulens miteinander verglichen werden.

Synthese des 4,5-Benz-azulens.

Die bereits weiter oben zitierten Versuche zur Synthese des 4,5-Benz-azulens (III)¹⁶⁾¹⁸⁾¹⁹⁾, insbesondere die Arbeiten von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*¹⁶⁾ liessen erkennen, dass es sich bei dieser Verbindung um einen, verglichen mit seinen Isomeren II und IV, relativ instabilen Kohlenwasserstoff handelt. Für eine Erfolg versprechende Synthese, deren letzte Stufe eine katalytische Dehydrierung darstellt, schien es deshalb wesentlich, dass

a) die Dehydrierung, entsprechend den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen²⁰⁾, in der Gasphase und an einem Katalysator minimalster Adsorptionsfähigkeit vorgenommen wird, und

b) die Vorstufe dieser Dehydrierung so gewählt wird, dass sie den Angriff des Katalysators weitgehend begünstigt.

Der eingeschlagene Weg ist im Schema S. 1054 zusammengefasst.

Ausgehend vom Keto-Ester V, dessen Darstellung *A. G. Anderson jr. & Helen Frances Greef*²¹⁾ beschrieben haben, wurde nach einer auf *A. M. Islam & R. A. Raphael* zurückgehenden Methode²²⁾, deren Schritte V → VI → VII²³⁾ im obenstehenden Reaktionsschema skiz-

¹⁶⁾ *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*, unveröffentlichte Arbeiten. Vgl. *W. Keller*, Dissertation ETH, Zürich 1952.

¹⁷⁾ Die von *G. Berthier, B. Pullman & Mme. J. Baudet*¹⁰⁾ vorgeschlagene Korrektur nach *G. W. Wheland & D. E. Mann* (*J. chem. Physics* **17**, 264 (1949)) führt, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, ebenfalls zu Resultaten, die mit dem experimentellen Material zum Teil im Widerspruch stehen.

¹⁸⁾ Privatmitteilung von *A. R. Somerville* an *W. Keller* (siehe Fussnote 16). Vgl. dazu *J. W. Cook, R. Philip & A. R. Somerville*, *J. chem. Soc.* **1948**, 164.

¹⁹⁾ *J. R. Nunn & W. S. Rapson*, *J. chem. Soc.* **1949**, 1051.

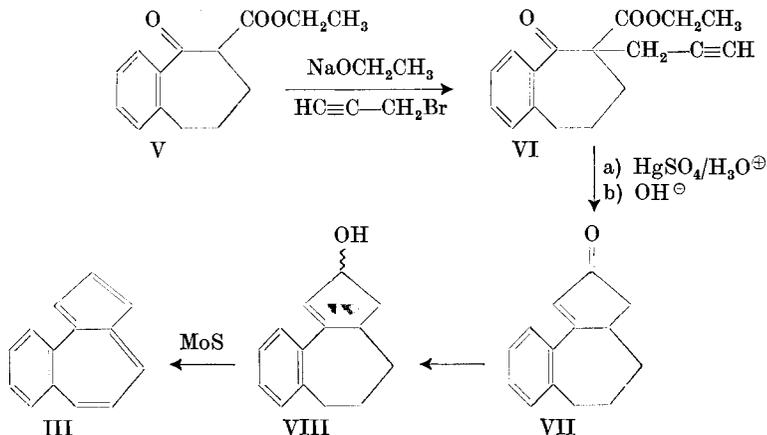
²⁰⁾ *Hs. H. Günthard, R. Süess, L. Marti, A. Fürst & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **34**, 959 (1951); *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **37**, 983 (1954); *E. Kováts, Hs. H. Günthard & Pl. A. Plattner*, *Helv.* **37**, 2123 (1954).

²¹⁾ *A. G. Anderson jr. & Helen Frances Greef*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5203 (1952).

²²⁾ *A. M. Islam & R. A. Raphael*, *J. chem. Soc.* **1952**, 4086.

²³⁾ Die Wasseranlagerung wurde nach folgender Vorschrift ausgeführt: *J. R. Thomas, K. N. Campbell & G. F. Hennion*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 718 (1938).

ziert sind, das Keton VII in einer auf V bezogenen Gesamtausbeute von 31 Proz. kristallin in Form farbloser Prismen vom Smp. 65–66° erhalten. Das durch Reduktion von VII mittels Lithiumaluminiumhydrid erhaltene Reaktionsprodukt, das wahrscheinlich ein Gemisch



stereoisomerer Alkohole VIII darstellt, gelangte ohne weitere Reinigung zur Dehydrierung. (Letztere wird im folgenden Abschnitt eingehender beschrieben.) Neben beträchtlichen Mengen Phenanthren lieferte sie das gesuchte 4,5-Benz-azulen (III) in einer mittleren Ausbeute von 24 Proz. Die Verbindung III kristallisiert bei ca. -70° aus Methanol in dunkelgrünen Blättchen vom Smp. 46–47°. Ihr Trinitrobenzolat fällt bei der Kristallisation aus Methanol in dunkelbraunen Nadeln vom Smp. 184–185° an. Aus diesem Smp. kann geschlossen werden, dass mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits das von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*¹⁶⁾ beschriebene Trinitrobenzolat vom Smp. 164–168° wie von diesen Autoren vermutet, in der Tat das Trinitrobenzolat von mit IV verunreinigtem III darstellt²⁴⁾.

III erweist sich den Erwartungen gemäss als eine im kristallinen Zustand wenig stabile Verbindung, die beim Stehen an der Luft in ein Äther- bzw. Äthanol-unlösliches, grüngelbes Pulver und beim Eindampfen ihrer Lösungen in ein ebenfalls in organischen Lösungsmitteln unlösliches gelbes Harz übergeht. Bei der chromatographischen Reinigung von III an Aluminiumoxyd der Aktivität I/II (nach *Brockmann*) ergeben sich jeweils Verluste von etwa 25 Proz.

Bei tieferen Temperaturen (ca. -20°) im Vakuum und vor Lichteinwirkung geschützt oder gelöst in neutralen organischen Lösungsmitteln, lässt sich III, den bis jetzt gemachten Erfahrungen entsprechend, über längere Perioden gut aufbewahren.

²⁴⁾ Das von *J. R. Nunn & W. S. Rapson*¹⁹⁾ erhaltene Trinitrobenzolat schmolz bei 161° und dürfte deshalb ebenfalls das Trinitrobenzolat eines stärker verunreinigten 4,5-Benz-azulens gewesen sein.

Bemerkungen zur Dehydrierung.

Das Alkohol-Gemisch VIII wurde in ungefähr der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und diese Lösung in 16 gleichen Portionen unter den in der Tab. 3 des experimentellen Teils beschriebenen Versuchsbedingungen dehydriert. Dabei wurde vor allem auf die Erfassung der Abhängigkeit der Ausbeute an III von der Dehydrierungstemperatur T und der Stickstoffgeschwindigkeit \dot{n}_{N_2} Gewicht gelegt. Das Resultat der Versuche (Anlage und Auswertung siehe experimenteller Teil) ist in Fig. 1 und 2 zusammengefasst.

Fig. 1 zeigt jene Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Versuchslaufzahl (1 bis 16), die sich aus den Tagesmittelwerten durch eine Ausgleichsrechnung unter Zugrundelegung einer Parabel berechnen lässt (ausgezogener Kurventeil). Der Katalysator wurde vor Beginn der eigentlichen Versuchsreihe mittels einiger Vordehydrierungen (Dekalin \rightarrow Naphtalin) aktiviert. Dieser Aktivierungsprozess sowie der im Prinzip der Dehydrierung nachfolgende Desaktivierungsprozess sind in Anlehnung an die Erfahrungen bei analogen Dehydrierungen schematisch durch die gestrichelten Linien der Fig. 1 angegeben.

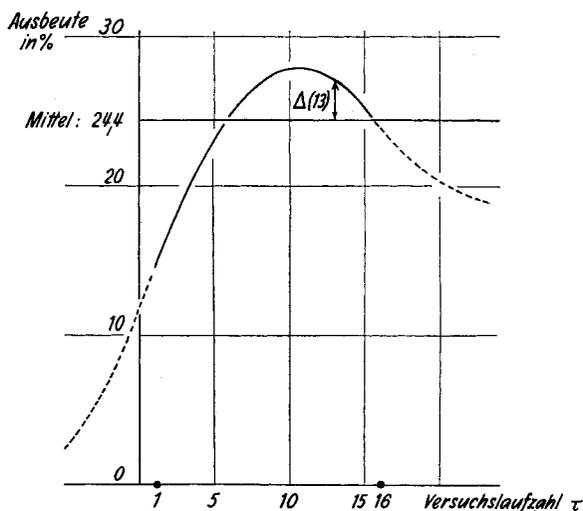


Fig. 1.

Aktivierungs- und Desaktivierungs-Prozess des Molybdänsulfid-Katalysators:
Abhängigkeit der Ausbeute an III von der Versuchslaufzahl τ .

Unter der Voraussetzung, dass sich die in Fig. 1 dargestellte Ausbeute-Abhängigkeit vom Aktivierungsprozess des Katalysators so auswirkt, dass ihre Abweichung vom Mittelwert (24,4%) additiv in die gemessenen Ausbeuten eingeht, lässt sich deren Abhängigkeit, korrigiert für die obigen Abweichungen $\Delta(\tau)$, entsprechend Fig. 2 darstellen. In dieser ist die Abhängigkeit der korrigierten Ausbeuten

von der Temperatur T und der Stickstoffgeschwindigkeit \dot{n}_{N_2} unter der Voraussetzung, dass zwischen diesen beiden Variablen einerseits und der Zeitabhängigkeit andererseits keine Wechselwirkung besteht, angegeben. Die wahre Ausbeute eines Dehydrierungsversuches der Versuchslaufzahl T erhält man dadurch, dass man der in Fig. 2 abgelesenen Ausbeute die Abweichung $\Delta(\tau)$, die der Fig. 1 entnommen werden kann, zuzählt. In Fig. 2 ist ferner das durch die Versuchsplanung ermittelte Maximum der korrigierten Ausbeute angegeben, dessen Existenz aber nicht durch weitere Versuche objektiviert wurde. Es sei immerhin bemerkt, dass in Anbetracht des sehr flachen Verlaufes, in der Umgebung des Maximums, der in Fig. 2 dargestellten Ausbeute-Fläche die besten unserer Dehydrierungsausbeuten sich von der Maximalausbeute nicht signifikant unterscheiden.

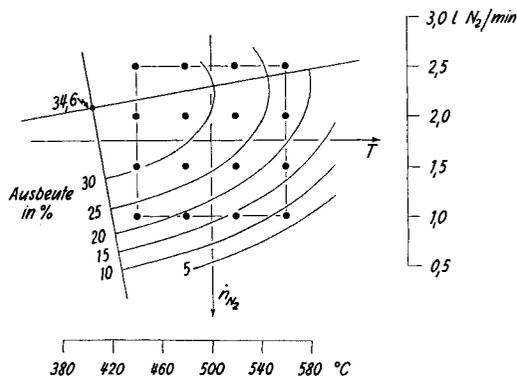


Fig. 2.

Abhängigkeit der korrigierten Ausbeuten von der Temperatur T und der Stickstoff-Geschwindigkeit \dot{n}_{N_2} .

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass die günstigen Versuchsbedingungen sich auf ein enges Parameterfeld beschränken, indem die Ausbeute-fläche mit zunehmendem Abstand der Variablen T und \dot{n}_{N_2} vom Maximum stark abfällt. Abgesehen davon ist, wie Fig. 1 zeigt, ein Katalysator ausschliesslich nach einiger Aktivierungszeit befähigt, während einer begrenzten Zeitspanne optimale Ausbeuten zu liefern. Der in dieser Arbeit verwendete Molybdänsulfid-Katalysator²⁰⁾ weist ein sehr geringes Adsorptionsvermögen auf, wodurch thermolabile Verbindungen, die als Endprodukte der Dehydrierung entstehen, nur minimale Zeit im heissen Katalysatorraum zurückgehalten werden, so dass sich Zersetzung oder Umlagerungen dieser Endprodukte auf ein Minimum reduzieren. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die früheren Versuche zur Darstellung von reinem III¹⁶⁾18)19) an der Verwendung von Dehydrierungskatalysatoren hohen Adsorptionsvermögens (Palladiumkohle) gescheitert sind.

UV.-Absorptionsspektren.

In den Fig. 3 und 4 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen I, II, III und IV im ultravioletten Spektralbereich und in Tab. 1 die entsprechenden charakteristischen Daten λ_{\max} und $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ dieser Spektren angegeben.

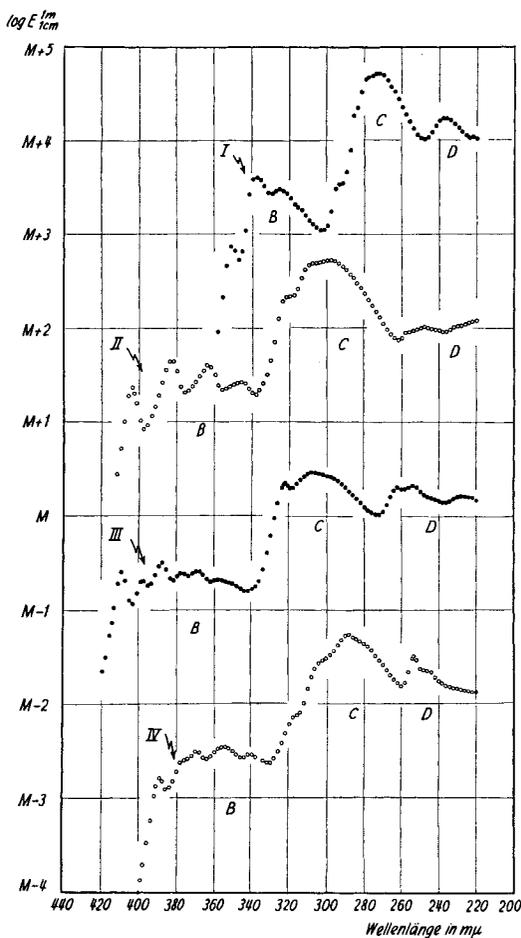


Fig. 3.

UV.-Absorptionsspektren in Cyclohexan. Die Bezeichnung der Banden mit B, C und D bezieht sich auf die Tab. 1. Werte des Parameters M: I (M = 0), II (M = 2), III (M = 4), IV (M = 6).

Sämtliche Spektren stellen Neuaufnahmen an speziell für diese Arbeit bereiteten Substanzproben dar. Die in der Tab. 1 angegebenen Werte für λ_{\max} und $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ sind Mittelwerte aus je zwei völlig voneinander unabhängigen Bestimmungen der Absorptionsspektren, die stets bis auf Fehler von $\pm 0,5 \text{ m}\mu$ in λ_{\max} und $\pm 0,05$ Einheiten in $\log E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ miteinander im Einklang standen, einer Variationsbreite, die demzufolge auch der Größenordnung der Fehler, mit denen die in der Tab. 1 angegebenen Mittelwerte behaftet sind,

entspricht. Die drei im gemessenen Spektralgebiet erkennbaren Banden wurden mit B, C und D bezeichnet, die einzelnen Maxima und Schulterstellen innerhalb jeder Bande von langen Wellenlängen herkommend durchgehend numeriert. Diese Bezifferung dient lediglich der leichteren Orientierung und erhebt keinerlei Ansprüche im Sinne einer respektiven Zuordnung derjenigen Maxima, die innerhalb der Spektren der Verbindungen I, II, III und IV die gleichen Buchstaben und Nummern tragen. Die fettgedruckten Zahlen der Tab. 1 betreffen das jeweils höchste Maximum der Bande, und die Werte in Klammern beziehen sich auf Inflexionen (Schulterstellen).

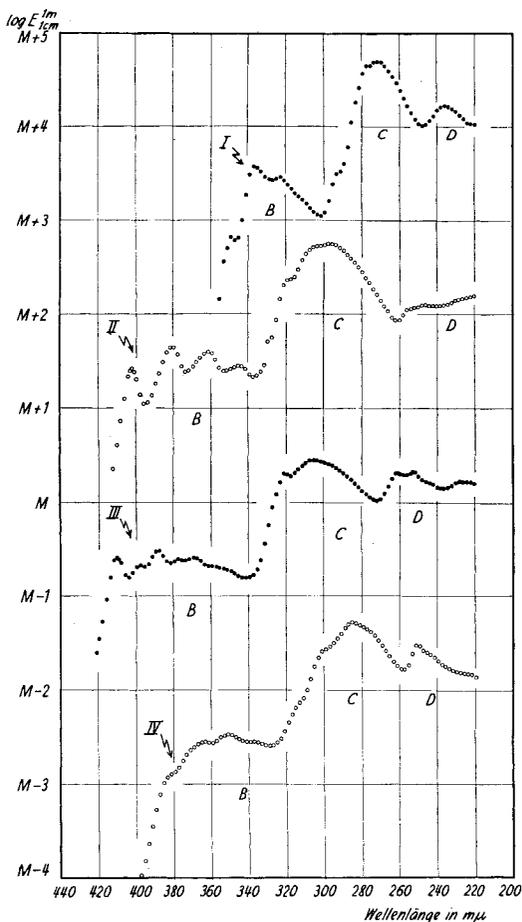


Fig. 4.

UV.-Absorptionsspektren in Äthanol. Die Bezeichnung der Banden mit B, C und D bezieht sich auf die Tab. 1. Werte der Parameter M: I (M = 0), II (M = 2), III (M = 4), IV (M = 6).

Die Übereinstimmung der in Fig. 3, 4 und in Tab. 1 angegebenen Absorptionsspektren der Verbindungen I, II und IV mit den in der Literatur angegebenen Daten ist befriedigend. So entsprechen sich beispielsweise die Daten für I aus der Tab. 3 und die einer früheren

Tabelle 1.

Ultraviolett-Absorptionsspektren.

Wellenlängen in $m\mu$, Mittlerer Fehler $\pm 0,5 m\mu$ in λ_{max} ; $\pm 0,05$ Einheiten in $\log E_{1cm}^1 m$.

Nr.	Verbindung	Lösungsmittel	B							C				D					
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	1	2	3	4		
I	Azulen	Cyclohexan	λ_{max}	351 ₅	338 ₅	326	(314 ₆)					(293 ₃)	(278 ₃)	274	(269)	238	222		
			$\log E_{1cm}^1 m$	2,87	3,60	3,48	(3,26)						(3,53)	(4,66)	4,70	(4,63)	4,24	4,06	
II	1,2-Benzazulen	Feinsprit	λ_{max}	350	338	325	(313)					(293 ₅)	277 ₅	272 ₅		236 ₅			
			$\log E_{1cm}^1 m$	2,87	3,61	3,49	(3,3)						(3,54)	4,66	4,71		4,25		
II	1,2-Benzazulen	Cyclohexan	λ_{max}	404 ₅	383	363 ₅	346					321 ₅	307	298		(256)	248	(230)	222
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,36	3,66	3,50	3,43						4,34	4,70	4,73		(3,96)	4,00	(4,01)
III	4,5-Benzazulen	Feinsprit	λ_{max}	402	381 ₅	362	346					(329)	(318 ₆)	(305)	297	(254 ₆)	246 ₅		
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,39	3,63	3,58	3,43						(3,71)	(4,36)	(4,70)	4,73	(4,02)	4,06	
III	4,5-Benzazulen	Cyclohexan	λ_{max}	410	399	396 ₅	378	369	358 ₅	(353)						262	253 ₅	(246)	228
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,42	3,33	3,51	3,40	3,42	3,33	(3,30)							4,30	4,32	(4,21)
IV	5,6-Benzazulen	Feinsprit	λ_{max}	410	348 ₅	389	377 ₅	370	(360)	(353 ₅)						261 ₅	253	(244)	228
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,40	3,35	3,48	3,40	3,42	(3,33)	(3,28)							4,31	4,32	(4,21)
IV	5,6-Benzazulen	Cyclohexan	λ_{max}	389 ₅	(376 ₅)	369	355 ₅	341								253 ₅	(246)		
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,22	(3,42)	3,51	3,55	3,47									(3,87)	(4,48)	4,75
IV	Feinsprit	λ_{max}		382 ₅	364 ₅	352	339									(315)	(300)	285 ₅	
			$\log E_{1cm}^1 m$	3,11	3,46	3,53	3,46										(3,84)	(4,44)	4,72

Arbeit²⁵⁾ innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen²⁶⁾. Ein Vergleich der UV.-Spektren von II und IV mit jenen, die in den Arbeiten von *Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller*¹²⁾¹⁶⁾ angegeben sind, ergibt ebenfalls eine weitgehende Übereinstimmung zwischen diesen unabhängig voneinander bestimmten Spektren.

Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet.

In den Fig. 5 und 6 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen I, II, III und IV im sichtbaren Spektralbereich und in der Tab. 2 die entsprechenden charakteristischen Daten λ_{\max} und $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ dieser Spektren angegeben. Diese beziehen sich durchwegs auf die mit A bezeichnete, langwelligste Bande der entsprechenden Verbindungen. Für die Daten gilt durchwegs das im vorangehenden Abschnitt Ge-

Tabelle 2.

Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich: Bande A.
Wellenlängen in $m\mu$. Mittlerer Fehler $\pm 1 m\mu$ in λ_{\max} , ± 10 Einheiten in $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$.

I				II			
Cyclohexan		Äthanol		Cyclohexan		Äthanol	
λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$
697	152	690	104	776 ₅	91	764 ₅	74
662	151	(654 ₅)	(140)	742	81	739	78
632 ₅	309	627	266	682 ₅	226	686	234
603 ₅	295	(595)	(284)	656 ₅	203		
579₅	329	577	313	615	315	611₅	338
558	261	558 ₅	(270)	591 ₅	268		
541 ₅	216			565 ₅	287	562 ₅	315
				(527 ₅)	(207)	(522)	(230)
III				IV			
Cyclohexan		Äthanol		Cyclohexan		Äthanol	
λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$	λ_{\max}	$E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$
798 ₅	49			678 ₅	85		
(690)	(195)			667	79	668	76
616 ₅	348			(643)	119		
595	361			612 ₅	232		
575₅	370	573	377	603 ₅	234		
				(581 ₅)	271		
				557	316	552₅	320
				541 ₅	301	531	307
				(526)	291		

²⁵⁾ *Pl. A. Plattner & E. Heilbronner*, *Helv.* **31**, 804 (1948).

²⁶⁾ Die Aufspaltung des Maximums bei 338₅ $m\mu$ in zwei Maxima bei 336 $m\mu$ und 341 $m\mu$ in der Arbeit²⁵⁾ ist auf das höhere Auflösungsvermögen des dort verwendeten Spektrographen zurückzuführen.

sagte mit dem Unterschied, dass die Fehlergrenzen in den Wellenlängenwerten etwas grösser sind ($\pm 1 \text{ m}\mu$ in λ_{max}).

Auch für die vorliegenden Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet ist die Übereinstimmung mit früher ermittelten Werten²⁷⁾ – mit einer Ausnahme²⁸⁾ – innerhalb der Fehlergrenzen gewährleistet²⁹⁾.

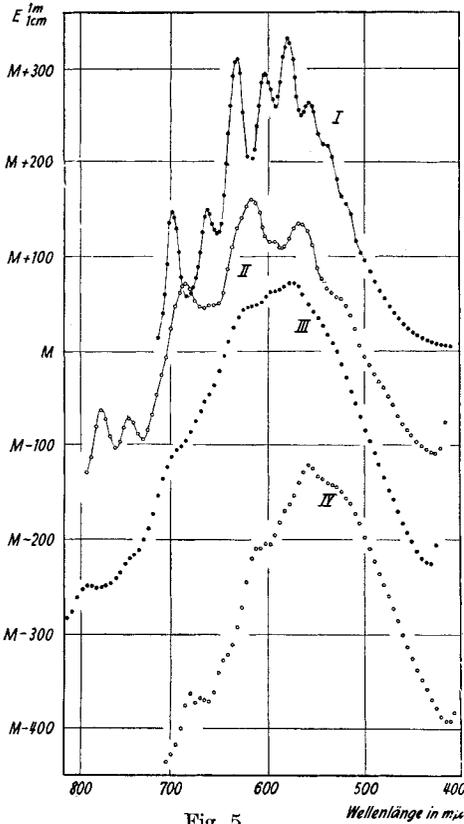


Fig. 5.

Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich. Bande A. Lösungsmittel: Cyclohexan.

Werte des Parameters M: I (M = 0), II (M = 150), III (M = 300), IV (M = 450).

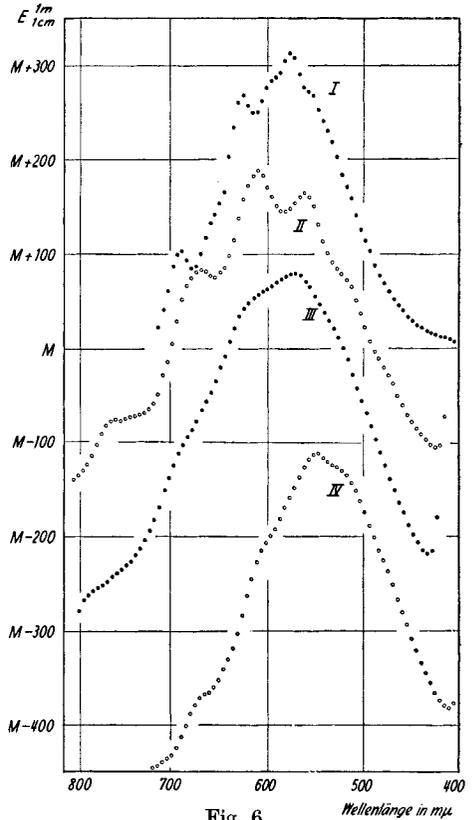


Fig. 6.

Absorptionsspektren im sichtbaren Spektralbereich. Bande A. Lösungsmittel: Äthanol.

Werte des Parameters M: I (M = 0), II (M = 150), III (M = 300), IV (M = 450).

²⁷⁾ Da in diesen Arbeiten nur die Absorptionskurven und keine Angaben über λ_{max} und die zugehörigen $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ enthalten sind, wurden die Spektren an Hand der Originale verglichen, die uns von Herrn Prof. Plattner in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden.

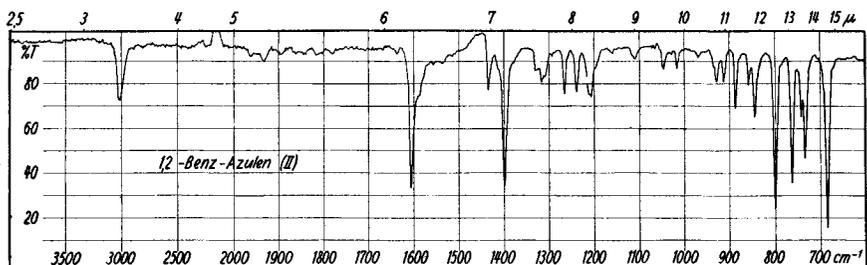
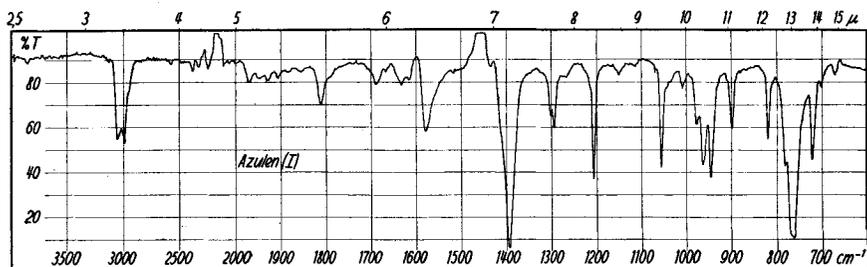
²⁸⁾ Die von Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller¹⁶⁾ für II angegebenen hohen Werte $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}$ der Maxima der Bande A (z. B. $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}} \approx 465$ für Maximum $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ m}\mu$) konnten nicht reproduziert werden.

²⁹⁾ Von Pl. A. Plattner, A. Fürst & W. Keller¹⁶⁾ wurden für II und IV die folgenden Banden visuell bestimmt (Intensitäten angegeben nach Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941)): II: λ_{max} in $\text{m}\mu$: 770 (ff), 742 (ff), 712 (s), 696–682 (ff), 666 (s), 632–613 (ff), 593 (s), 569–556 (ff), 540 (3), 497 (ss), 476 (ss). IV: 681 (f), 665 (s), 645 (m), 631 (s), 621–607 (ff), 582 (f), 570–550 (ff), 531 (s), 511 (s).

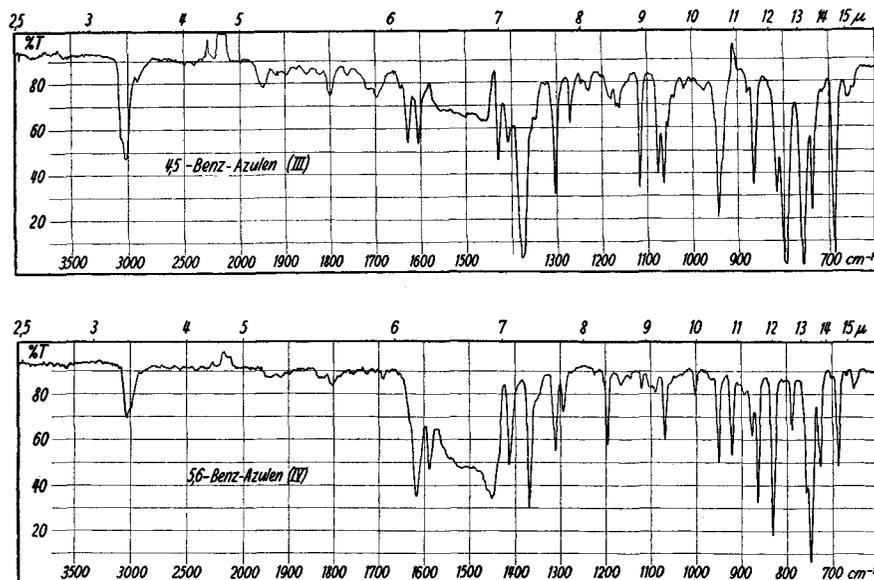
Auf eine eingehendere Diskussion der in den Tab. 1 und 2 zusammengefassten Daten soll im Zusammenhang mit theoretischen Berechnungen in einer späteren Abhandlung zurückgekommen werden. Es sei hier einzig vermerkt, dass die beobachtete Sequenz der jeweils intensivsten Maxima der Banden A der Verbindungen I, II, III und IV, verglichen mit jener Sequenz, die sich aus der MO-Theorie in ihrer *Hückel*'schen Näherung berechnen lässt⁹⁾¹⁰⁾, das folgende Bild ergibt:

beobachtet λ_{\max} in $m\mu$	II > I > III > IV 615 579 ₅ 575 ₅ 557
berechnet ³⁰⁾ λ_{\max} in $m\mu$	III > IV > II \gg I 704 696 692 (579 ₅)

Wie ersichtlich, ist die theoretische Voraussage auch qualitativ, d. h. in bezug auf die zu erwartende Reihenfolge der λ_{\max} unrichtig, selbst dann, wenn man sich einzig auf die drei Isomeren II, III und IV, unter Ausschluss der Verbindung I, beschränkt.



³⁰⁾ Berechnet aus den theoretischen Energiedifferenzen für den $N \rightarrow V_1$ -Übergang wie sie in den Fussnoten 9 und 10 angegeben sind: I: 0,871 γ ; II: 0,729 γ ; III: 0,717 γ ; IV: 0,725 γ . γ wurde so gewählt, dass der berechnete $N \rightarrow V_1$ -Wert für I dem beobachteten λ_{\max} entspricht ($\gamma = 19800 \text{ cm}^{-1}$).



Anhang: Fig. 7.

Infrarot-Spektren des Azulens und der drei isomeren Benz-azulene, gelöst in Schwefelkohlenstoff. Die Aufnahmen, die wir Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard verdanken, wurden mittels eines Perkin-Elmer-Double-Beam-Spektrophotometers (Modell PE-21) aufgenommen.

Experimenteller Teil³¹⁾.

4-Propargyl-1,2-benzocyclohepten-3-on-4-carbonsäure-äthylester (VI). 54,6 g 1,2-Benzocyclohepten-3-on-4-carbonsäure-äthylester (V)²¹ wurden in 800 cm³ einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Äthanol (hergestellt aus 5,4 g Natrium) $\frac{1}{2}$ Std. am Rückfluss erhitzt, daraufhin wurde die siedende Lösung mit 32,3 g frisch destilliertem Propargylbromid innerhalb 1 Std. tropfenweise versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 2 Std. am Rückfluss erhitzt worden war, wurde der grösste Teil des Äthanol am Vakuum abgesaugt, das so erhaltene Konzentrat auf 600 g Eis gegossen und das Reaktionsprodukt wiederholt mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Die Destillation des Rückstandes bei 0,25 mm Hg ergab neben 2,3 g Vorlauf 51,8 g einer bei 135–157° siedenden Hauptfraktion. Diese wurde zur Analyse zweimal fraktioniert. Eine Mittelfraktion zeigte: Sdp. 139°/0,04 mm, $n_D^{23} = 1,5302$.

$C_{17}H_{18}O_3$ Ber. C 75,53 H 6,71% Gef. C 74,99 H 6,79%

UV.-Spektrum: $\lambda_{max} = 246 m\mu$ (3,77) (in Äthanol). IR.-Spektrum: Banden bei 1735 cm⁻¹, 1686 cm⁻¹ (in Nujol).

4-Acetyl-1,2-benzocyclohepten-3-on-4-carbonsäure-äthylester. In einem Dreihalskolben wurden zu einem Gemisch von 0,5 g Quecksilbersulfat, 0,5 g konz. Schwefelsäure und 25 cm³ 60-proz. Essigsäure 10,0 g der Verbindung VI bei 90° während $\frac{3}{4}$ Std. unter Rühren zutropft. Nach weiterem Erhitzen auf 90° während 3 Std. wurde

³¹⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Vollständige IR.-Spektren der Zwischenprodukte finden sich in der Dissertation von Else Kloster-Jensen, ETH. Zürich, 1956.

das abgekühlte Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Die übliche Aufarbeitung des Neutralteiles ergab ein öliges Rohprodukt, dessen Destillation im Hochvakuum neben einem geringen Vorlauf 8,0 g eines viskosen, farblosen Öls vom Sdp. 155—165°/0,3 mm lieferte. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen zu einer bei 50—55° schmelzenden, kristallinen Masse (Ausb. 75%, keine Fällung beim Versetzen mit methanolischem AgNO₃). Zur Analyse wurde fünfmal aus Äther/Pentan umkristallisiert (farblose Nadeln, Smp. 58°—59°).

C₁₇H₂₆O₄ Ber. C 70,81 H 6,99% Gef. C 70,85 H 6,91%

UV.-Spektrum: λ_{\max} = 248 m μ (3,92); 283 m μ (2,24) (in Äthanol). IR.-Spektrum: Banden bei 1712 cm⁻¹, 1677 cm⁻¹ (in Nujol).

Tricyclisches Keton VII. 7,8 g 4-Acetyl-1,2-benzocyclohepten-3-on-4-carbonsäure-äthylester wurden in 180 cm³ 5-proz. wässriger Kaliumhydroxyd-Lösung 6 Std. unter Stickstoff am Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 2-n. Schwefelsäure neutralisiert und das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Nachdem die ätherische Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet worden war, erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen tief gelb gefärbten, öligen Rückstand. Zweimalige Destillation desselben ergab 3,3 g fast farbloses, dickflüssiges Öl vom Sdp. 134—143°/0,03 mm, das in der Folge zu einer kristallinischen Masse vom Smp. 52—57° erstarrte (Ausbeute 61%). Zur Analyse wurde siebenmal aus Äther/Pentan umkristallisiert (Smp. 65—66°).

C₁₄H₁₄O Ber. C 84,81 H 7,12% Gef. C 84,83 H 7,25%

UV.-Spektrum: λ_{\max} = 224 m μ (4,00); 274 m μ (4,12) (in Äthanol). IR.-Spektrum: Bande bei 1691 cm⁻¹ (in Nujol).

Semicarbazon: Smp. 210—210,5° (sechsmal umkristallisiert aus Benzol).

C₁₅H₁₇ON₃ Ber. C 70,56 H 6,71 N 16,46%

Gef. „ 70,47 „ 6,77 „ 16,37%

UV.-Spektrum: λ_{\max} = 294 m μ (4,42) (in Äthanol).

Reduktion des Ketons VII mit LiAlH₄. Zu einer Suspension von 2,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ Äther wurde bei 0° eine ätherische Lösung von 5,9 g des Ketons VII unter Rühren zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 3 Std. stehen gelassen worden war, wurden insgesamt 11 cm³ Wasser tropfenweise zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen und Zugabe von Celit liess sich die ätherische Lösung des Reduktionsproduktes vom festen Material abfiltrieren; letzteres wurde mehrmals mit Äther ausgewaschen und die ätherischen Lösungen nach Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet.

Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 5,8 g farbloses viskoses Öl (λ_{\max} = 240 m μ (3,94)), welches ohne weitere Reinigung direkt für die Dehydrierungsversuche verwendet wurde.

Dehydrierungsversuche des rohen Reduktionsproduktes (VIII). 5,77 g VIII wurden in Schwefelkohlenstoff zu 10,0 cm³ gelöst. Diese Lösung wurde für die Dehydrierungsversuche, entsprechend früher veröffentlichten Angaben²⁰⁾, mittels einer Injektionsspritze in 16 Portionen in den Katalysatorraum eingespritzt, wobei die folgenden Versuchsbedingungen eingehalten wurden: Versuchsdauer 15 Min.; Einspritz-Geschwindigkeit der Lösung 1,242 cm³/Std. entsprechend 0,895 mMol VIII pro Versuch; Trägergas: Stickstoff.

Für die Temperatur T und die Geschwindigkeit des Trägergases \dot{n}_{N_2} wurden entsprechend den Niveaus 1, 2, 3 und 4 die folgenden Werte gewählt:

Niveau	1	2	3	4
T in °C . . .	440	480	520	560
\dot{n}_{N_2} in l/min .	1	1,5	2	2,5

Die 16 Dehydrierungsversuche wurden entsprechend dem folgenden griechisch-lateinischen Quadrat ausgeführt:

Tabelle 3.

Stelle im Tag	Tag			
	1	2	3	4
1	13	24	42	31
2	44	33	11	22
3	21	12	34	43
4	32	41	23	14

+ (T, \dot{n}_{N_2})

Nach Beendigung jedes Versuches wurden die Reaktionsprodukte in Pentan aufgenommen und die blaue Lösung mit Pentan auf 100,0 cm³ eingestellt. 1 cm³ dieser Lösung wurde mit Xylol auf 10 cm³ verdünnt und die optische Dichte D der so verdünnten Lösung für Licht der Wellenlänge 580 m μ mittels eines *Beckman*-Spektrophotometers Modell B bestimmt. Aus D wurden die Konzentrationen unter Verwendung des Wertes $E_{1\text{cm}}^{1\text{m}}(580\text{ m}\mu) = 315$ berechnet und in der Tab. 4 vereinigt.

Durch eine Ausgleichsrechnung wurde die quadratische Gleichung (1) auf die Tagesmittel der Ausbeuten angepasst.

$$Y = \bar{Y} + 2,82 - 2,534 X_{\text{Tag}} - 2,257 X_{\text{Tag}}^2 \quad (1)$$

Y = Tagesmittel der Ausbeuten in Proz.

\bar{Y} = Mittelwert der Ausbeuten in Proz.

X_{Tag} = (Niveau des Tages - 2,5)

Tabelle 4.

Ausbeuten der Dehydrierungsversuche in Proz.

Stelle im Tag	Tag			
	1	2	3	4
1	25,6	31,4	18,6	19,6
2	15,5	27,4	24,6	28,2
3	14,8	33,1	30,4	26,1
4	17,2	10,8	37,1	30,3
Mittel	18,3	25,7	27,7	26,1

Zur Auswertung der in Tab. 4 vereinigten Resultate wurde angenommen, dass sich die Katalysatorenaktivität kontinuierlich in Funktion der Versuchslaufzahl ändert und dass sich diese Aktivitätsänderung additiv auf die Einzelausbeuten auswirkt. (Wechselwirkungen zwischen T, \dot{n}_{N_2} und τ wurden nicht berücksichtigt.) Unter dieser vereinfachenden Annahme lässt sich aus (1) eine Korrektur ($Y - \bar{Y}$) berechnen, die für jeden Versuch (die Stelle im Tag geht als entsprechender Bruchteil in X_{Tag} ein) in Abzug zu bringen ist. Die so korrigierten Ausbeuten, die unter den obigen Voraussetzungen keine Tages- und Stellenabhängigkeit mehr aufweisen, sind in der Tab. 5 zusammengestellt.

Die in Tab. 5 angegebene, nach den Niveaus von T und \dot{n}_{N_2} geordnete Versuchsmatrix kann als ein „complete factorial design“ betrachtet werden, dessen Varianzanalyse in Tab. 6 zusammengefasst ist.

Tabelle 5.

Korrigierte Ausbeuten der Dehydrierungsversuche in Proz.

\dot{n}_{N_2}	T				Summe
	1	2	3	4	
1	21,1	19,7	16,8	8,3	65,9
2	31,5	26,2	20,1	15,5	93,3
3	35,5	33,8	27,0	25,1	121,4
4	30,7	32,5	26,9	22,8	112,9
Summe	118,8	112,2	90,8	71,7	393,5

Tabelle 6.

Varianzanalyse.

Streuungsquelle	Freiheitsgrade	SQ
T linear	1	330,9
T quadratisch	1	9,8
\dot{n}_{N_2} linear	1	357,4
\dot{n}_{N_2} quadratisch	1	80,6
Wechselwirkung T linear · \dot{n}_{N_2} linear	1	6,8
Tagesabhängigkeit	2	—
Rest.	8	48,2
Total	15	833,6

An die Resultate der Tab. 5 wurde mittels einer Ausgleichsrechnung eine Fläche zweiter Ordnung angepasst, der die Gleichung (2) zukommt.

$$Y = 28,2 - 4,068 X_T - 0,781 X_T^2 + 4,228 X_{\dot{n}_{N_2}} - 2,244 X_{\dot{n}_{N_2}}^2 + 0,521 X_T X_{\dot{n}_{N_2}} \quad (2)$$

$$X_T = (\text{Niveau der Temperatur} - 2,5)$$

$$X_{\dot{n}_{N_2}} = (\text{Niveau der Stickstoffgeschwindigkeit} - 2,5)$$

Die graphische Darstellung der Niveaulinien $Y = \text{konst.}$ der Funktion (2) findet sich in Fig. 2.

4,5-Benz-azulen (III). Die aus den 16 Dehydrierungsversuchen erhaltenen Pentanlösungen (vgl. vorhergehender Abschnitt) wurden vereinigt und die Hauptmenge des Pentans auf dem Wasserbad abdestilliert. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde wiederholt mit 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt, hierauf mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Schliesslich wurde die Lösung im Wasserstrahl-Vakuum weitgehend eingengt und an der 40fachen Menge Aluminiumoxyd (Akt. I/II, alkalisch) chromatographiert, wobei neben öligen Anteilen und rund 700 mg Phenanthren durch Einengen der mit Pentan/Benzol 9:1 eluierten blauen Fraktionen ein intensiv grüner, öligler Rückstand erhalten wurde. Dieser wurde in möglichst wenig Methanol gelöst und die so erhaltene Lösung auf -70° abgekühlt, wobei rohes 4,5-Benz-azulen in tief grünen, blättchenförmigen Kristallen vom Smp. 45° ausfiel. Dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol bei -70° , unter möglichst weitgehendem Ausschluss intensiver Lichteinwirkung und anschliessendem Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur, ergaben 490 mg 4,5-Benz-azulen vom Smp. $46-47^\circ$. (Der Verlust an III gegenüber den photometrisch ermittelten Dehydrierungsausbeuten beträgt rund 25%.)



Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,26 H 5,84%

Trinitrobenzolat: Smp. 184—185° (dreimal aus Äthanol umkristallisiert).

$C_{20}H_{13}O_6N_3$ Ber. C 61,38 H 3,36% Gef. C 61,45 H 3,31%

Zu Vergleichszwecken wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren 1,2-Benz-azulen¹³⁾¹⁵⁾ (II) und 5,6-Benz-azulen¹¹⁾¹⁵⁾ (IV) hergestellt:

1,2-Benz-azulen (II) (im Hochvakuum sublimiert): Smp. 187,5—188,5°.

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,27 H 5,68%

5,6-Benz-azulen (IV) (im Hochvakuum sublimiert): Smp. 161—163°.

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,09 H 5,81%

Den folgenden Institutionen sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu grossem Dank verpflichtet: *Else Kloster-Jensen* dem *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd* in Oslo für die Gewährung eines Auslandsstipendiums, *E. Kováts* der Firma *Hoffmann-La Roche & Cie. AG.* in Basel, *A. Eschenmoser* dem *Batelle Memorial Institute, International Division* in Genf für die Gewährung eines *Batelle*-Stipendiums, und *E. Heilbronner* der *Rockefeller Foundation* in New York.

Herrn Dr. *W. Keller* sei für zahlreiche, wertvolle Ratschläge unser herzlichster Dank ausgesprochen.

SUMMARY.

The preparation of pure 4,5-benzo-azulene is described and some of its spectroscopic properties are compared with those of its isomers 1,2-benzo-azulene and 5,6-benzo-azulene as well as with those of the parent compound azulene.

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

127. Synthese von β -Carotin-[6,6'-¹⁴C]

von J. Würsch und U. Schwieter.

(24. IV. 56.)

Von *V. Prelog* und Mitarbeitern wurde vor einigen Jahren die Vermutung ausgesprochen, dass die im Harn von trächtigen Stuten in ansehnlicher Menge aufgefundenen Derivate und Umwandlungsprodukte der Jonone¹⁾ durch biologischen Abbau von mit der Nahrung aufgenommenen Carotinoiden im Tierkörper entstanden seien. Ein verhältnismässig einfacher Weg, diesen Sachverhalt nachzuweisen, besteht darin, dass im Tierversuch ein zweckdienlich markiertes Carotin verfüttert und anschliessend der vom Versuchstier ausgeschiedene Harn auf einen Gehalt an radioaktiven Abbauprodukten vom Jonon-Typus geprüft wird. An das zu markierende Carotinoid müssen dabei folgende Anforderungen gestellt werden:

¹⁾ *V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach & R. Schneider*, *Helv.* **31**, 1799 (1948); *V. Prelog & J. Führer*, *Helv.* **28**, 583 (1945); *V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach & H. Frick*, *Helv.* **30**, 113 (1947); *V. Prelog & B. Vaterlaus*, *Helv.* **32**, 2082 (1949); **33**, 1725 (1950); *V. Prelog & M. Osgan*, *Helv.* **35**, 981 (1952).