

*N*-[4-Nitro-phenyl]-*N'*-[ $\beta$ -carboxy-äthyl]-thioharnstoff (XXIV): Zu einer natronalkalischen Lösung von 50 g  $\beta$ -Alanin in etwa 250 ccm Wasser werden 90 g 4-Nitro-phenyl-senföl und 250 ccm Alkohol zugegeben. Man heizt langsam auf 60° und läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. bei dieser Temperatur, wobei alles mit orange-gelber Farbe in Lösung geht. Nach dem Abkühlen fügt man 150 ccm Wasser und 150 ccm konz. Salzsäure hinzu, wobei sich der Thioharnstoff erst ölig abscheidet aber bald erstarrt. Er wird in Natriumcarbonatlösung erneut gelöst, von etwas ungelöster Substanz abgesaugt, wieder angesäuert und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert. Es werden 90 g der reinen, sehr süß schmeckenden Verbindung vom Schmp. 152—153° erhalten.

$C_{10}H_{11}O_4N_3S$  (269.2) Ber. N 15.6 S 11.9 Gef. N 15.3 S 11.4.

*N*-[4-Nitro-phenyl]-*N'*-[ $\beta$ -cyan-äthyl]-thioharnstoff: 50 g 4-Nitro-phenyl-senföl werden mit 200 ccm Methanol übergossen und anteilweise 22.5 g  $\beta$ -Aminopropionitril zugefügt. Dabei steigt die Temperatur auf 50°. Es tritt vollständige Lösung ein, aus der sich die neue Verbindung bald abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisiert Schmp. 154—156°.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man durch Zusammenschmelzen von 6.4 g  $\beta$ -Cyanäthyl-senföl<sup>11)</sup> (aus  $\beta$ -Aminopropionitril und Thiophosgen, Sdp., 125°) und 8 g 4-Nitroanilin. Ab 100° steigt die Temperatur spontan auf 140°. Man hält nach Abklingen der Reaktionswärme noch 1 Stde. auf 110°. Die Schmelze wird mit Alkohol herausgelöst und die klar filtrierte Lösung mit Wasser versetzt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig bzw. Methanol umkrystallisiert; Schmp. wie oben 154—156°.

Die Verseifung erfolgt entsprechend den bei der Verseifung von IV (S. 36) gemachten Angaben und führt zu der Verbindung XXIV.

Die Verbindungen XXV und XXVI wurden aus 4-Nitro-phenyl-senföl und den entsprechenden Aminosäuren in verd. alkohol. Lösung hergestellt.

## 5. Wilhelm Treibs: Über bi- und polycyclische Azulene, I. Mitteil.: Synthese des 1.2-Benz-azulens.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Leipzig und dem wissenschaftlichen Laboratorium Dr. W. Treibs in Miltitz.]

(Eingegangen am 4. Juli 1947.)

Als erstes polycyclisches Azulene wurde aus Fluoren und Diazoessigester das tricyclische 1.2-Benz-azulene synthetisch gewonnen, in dem ein aromatischer Ring in das Doppelbindungssystem der Azulenekonfiguration eingebaut ist.

Auf Grund systematischer Untersuchungen vermochte Plattner<sup>1)</sup> allgemeine Regeln über den Einfluß von Substituenten an den einzelnen Substitutionsstellen des Azulengerüsts auf die sichtbare Absorption zu ermitteln. Z. B. bewirkt Alkyl-Substitution in 2-, 4-, 6- und 8-Stellung eine Farbaufhellung, in 1-, 5- und 7-Stellung eine Farbvertiefung und nur die Stellung, nicht aber die Größe des Substituenten ist für das optische Absorptionsvermögen wesentlich.

<sup>11)</sup> Hergestellt von Hrn. Dr. E. Tietze.

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner, Helv. chim. Acta 24, 283 E [1941]; Pl. A. Plattner u. H. Rosinger, Helv. chim. Acta 26, 909 [1943].

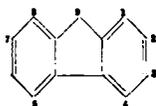
Von besonderem Einfluß auf die Mesomerie und damit die Farbe der Azulene müßten genau so wie bei den Aromaten zwei Arten der substituierenden Angliederung sein:

1.) von Substituenten mit einer oder mehreren Doppelbindungen in ununterbrochener Konjugation zum Azulensystem, und

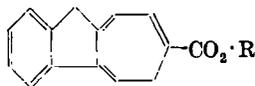
2.) von Ringen unter Entstehung der bisher noch unbekanntenen polycyclischen Azulene, wobei besondere Mesomerieverhältnisse vor allem dann zu erwarten sind, wenn aromatische Ringe in das geschlossene konjugierte Doppelbindungssystem der Azulenkongfiguration einbezogen sind. Über Versuche zur Synthese dieser beiden interessanten Verbindungsklassen wird in einer Reihe von Mitteilungen berichtet werden.

Als Ausgangsstoffe polycyclischer Azulene kommen solche polycyclische aromatische und hydroaromatische Verbindungen in Frage, die die Indangruppierung in ihrem Kohlenstoffgerüst enthalten, wie z. B. Fluoren, Acenaphthen und ihre partiellen Hydrierungsprodukte und Derivate. Der Sechsring der Indangruppierung, der mindestens eine Doppelbindung tragen muß, wird durch Umsetzung mit Diazoessigester und nachfolgende thermische Behandlung zum Siebenring erweitert, worauf durch Dehydrierung der polycyclische Azulencarbonsäureester bzw. durch Verseifung, Decarboxylierung und Dehydrierung das polycyclische Azulen erhalten wird.

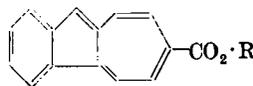
Beim Fluoren (I),  $C_{13}H_{10}$ , führte die Umsetzung mit Diazoessigester, gefolgt von thermischer Behandlung, sofort ohne Dehydrierung und ohne jede besondere Reinigung über Molekülverbindungen, wie z. B. Trinitrobenzolate, oder durch chromatographische Adsorption, wie sie für die Herausarbeitung von Azulenen aus natürlichen oder synthetischen Gemischen meist unerlässlich ist, zu den metallisch grünen Krystallen des Benzazulencarbonsäureesters III,  $C_{17}H_{14}O_2$ , aus dem durch Verseifung und Decarboxylierung der entsprechende Grundkohlenwasserstoff, das 1.2-Benz-azulen (IV),  $C_{14}H_{10}$ , in tiefdunkelgrünen, hochschmelzenden Blättchen erhalten wurde. Bemerkenswert ist also, daß die Neigung zur Ausbildung der Azulenkongfiguration so groß ist, daß irgendein Reaktionsteilnehmer ohne Zusatz besonderer Dehydrierungskatalysatoren bei der Dehydrierung des Zwischenproduktes II zum Azulencarbonsäureester III als Wasserstoffacceptor dient.



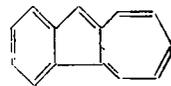
I.



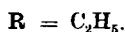
II.



III.



IV.



Während beim Hydrinden für die Angliederung des Trimethylenrings bei der Umsetzung mit Diazoessigester 2 Möglichkeiten in Frage kommen, sind beim Fluoren (I) infolge des Vorhandenseins von 2 anellierten Benzolkernen deren 3 vorhanden, und zwar an den C-C-Bindungen 1—2, oder 2—3, oder schließlich an 3—4. In der obigen Formelreihe wurde als Ort der Anlagerung

die sterisch am wenigsten behinderte Doppelbindung 2—3 angenommen, da bisher noch keine Untersuchungen darüber vorliegen, ob im Fluorensystem eine besondere Art der Anordnung der  $\pi$ -Elektronen energetisch bevorzugt ist, ähnlich wie sie W. H. Mills und J. G. Nixon<sup>2)</sup> für das Hydrinden und Tetralin diskutiert haben.

Aus den nicht krystallisierenden Anteilen des Reaktionsproduktes aus Fluoren und Diazoessigester konnte durch Verseifung und Decarboxylierung in geringer Menge ein festes Homologes des Benzazulens,  $C_{15}H_{12}$ , erhalten werden, das sich aus Methanollösung in matten Krystallen vom Aussehen und der Farbe des festen Indigos abschied. Dieses Azulen ist also durch Anlagerung von 2 Mol. Diazoessigester an 1 Mol. Fluoren, sowie Verseifung und Decarboxylierung des Dicarbonsäureesters entstanden. Über seinen chemischen Bau können noch keine gesicherten Angaben gemacht werden.

Im 1.2-Benz-azulen (IV) und seinem Carbonsäureester III ist ein aromatischer Ring in das geschlossene Doppelbindungssystem des Azulens einbezogen, so daß ganz besondere Mesomerie- und damit Lichtabsorptionsverhältnisse zu erwarten sind. Im Vergleich zu den bekannten bicyclischen zeigen diese tricyclischen Azulene in gleichmolaren Lösungen stärkere Extinktion und einen viel regelmäßigeren und ausgeglicheneren Verlauf der Lichtabsorptionskurven, wobei die Carboxyäthylgruppe eine farbvertiefende Wirkung hat. Das optische Verhalten verschiedener tricyclischer Azulene wird in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung kurvenmäßig wiedergegeben werden.

Weitere Mitteilungen werden die Synthesen alkylierter Benzazulene aus Alkyl-fluorenen und -acenaphthenen, eines Diazulens aus Diindan und eines stark kondensierten Diazulens aus Diphensuccindan bringen. Ich bitte mir das von mir angeschnittene Gebiet polycyclischer Azulene zunächst noch zu überlassen.

#### Beschreibung der Versuche.

1.2-Benz-azulen-carbonsäureäthylester (III): In 55.3 g ( $\frac{1}{3}$  Mol) auf  $140^\circ$  erhitztes Fluoren wurden im Zeitraum von 2 Stdn. 22.8 g ( $\frac{1}{6}$  Mol) Diazoessigester eingetropt. Die Temperatur wurde langsam auf  $200^\circ$  gesteigert und dann 6 Stdn. daselbst gehalten. Das vereinigte Reaktionsprodukt zweier Versuche wurde durch 2-maliges Fraktionieren bei 5 Torr in 2 Anteile zerlegt: 1.) Sdp.  $140\text{--}160^\circ$  (75 g) unverändertes Fluoren, 2.) Sdp.  $200\text{--}245^\circ$  (30 g) dunkelgrüne, halbfeste Masse.

Die 2. Fraktion wurde 3 mal mit je 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther ausgekocht, wobei ein zäher, dunkelbrauner Anteil ungelöst zurückblieb. Der Abdampfdruckstand der vereinigten Petroläther-Lösungen konnte aus heißem Alkohol, worin er mit tiefblauer Farbe löslich war, in unverändertes Fluoren und in die tiefdunkelgrünen, schimmernden Blättchen des Benzazulencarbonsäureesters vom Schmp.  $176^\circ$  zerlegt werden.

$C_{17}H_{14}O_2$  (250.2) Ber. C 81.88 H 5.64 Gef. C 81.81 H 5.83.

Der Carbonsäureester wird aus Petroläther-Lösung an standardisiertem Aluminiumoxyd sehr fest als grüner Ring adsorbiert, also mit der Farbe der Krystalle und nicht der Lösung wie andere Azulene. Durch alkohol. Lauge wird er bereits bei Zimmertemperatur schnell verseift. Die freie Säure, die in Äther schwer löslich ist, gibt in Wasser schwer lösliche grüne Kalium-, Natrium- und Kupfersalze.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 2510.

1.2-Benz-azulen (IV): Die freie Benzazulencarbonsäure wurde durch Erhitzen und Vakuumdestillation zum festem Benzazuloff (IV) decarboxynert, das sich aus heißgesättigter Petroläther-Lösung langsam in tiefdunkelgrünen Blättchen ausschied, die i. Vak. sublimierten, bei 225° unter teilweiser Zersetzung schmolzen und äußerst tieffarbige Lösungen gaben.

$C_{14}H_{10}$  (170.2) Ber. C 94.34 H 5.66 Gef. C 94.64 H 5.79.

Homologes des Benzazulens: Die Rückstände sämtlicher Mutterlaugen des Benzazulencarbonsäureesters III wurden in Petroläther-Lösung mit konz. Phosphorsäure ausgezogen. Nach Verdünnen, Ausäthern und Einengen der Äther-Lösung schied sich noch eine geringe Menge von kryst. Azulenester III aus. Der nicht krystallisierende Anteil wurde mit kalter alkohol. Lauge verseift. Die freien Säuren, eine braune harzige Masse, wurden durch Erhitzen mit Palladium-Tierkohle und Vakuumdestillation decarboxyliert und dehydriert. Nach wiederholtem Auskochen des Destillates mit Petroläther wurde die schmutziggrüne Petroläther-Lösung chromatographisch mit Aluminiumoxyd behandelt. Der Abdampfrückstand des tiefkornblumenblauen Eluats schied aus heißer alkohol. Lösung geringe Mengen blauer Kryställchen vom Schmp. 174° ab.

$C_{13}H_{12}$  (192.2) Ber. C 93.70 H 6.30 Gef. C 93.92 H 6.10.

## 6. Hans A. Weidlich: Über die Darstellung von substituierten Cyclopentanonen, V. Mitteilung\*).

(Mitbearbeitet von George H. Daniels.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Allgemeinen Institut gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus, Berlin.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 25. Oktober 1944.)

Für die Synthese von natürlichen Steroiden ist die richtige sterische Verknüpfung der Ringe ausschlaggebend. Nachdem in vorangehenden Mitteilungen Wege zur Gewinnung der als Zwischenstufen wichtigen Isomeren beschrieben worden waren, ergab sich nunmehr, daß bei Ringschluß der als Modellsubstanz dienenden 3- $\beta$ -Naphthyl-cyclopentanon-(1)-yl-essigsäure-(2) mittels wasserfreier Flußsäure zum 3',4'-Diketo-1.2.3.4-tetrahydro-1.2-cyclopenteno-phenanthren eine Isomerisierung eintritt und aus der *cis*- bzw. *trans*-Form der Säure das gleiche Keton entsteht. Möglicherweise kann die Isomerisierung durch geeignete Substitution vermieden werden.

Der für eine geplante Equilenin-Synthese wichtige Anbau des Essigsäure-Restes an ein substituiertes Cyclopentanon, das 3- $\beta$ -Naphthyl-2-methyl-cyclopentanon-(1) konnte entgegen den Ergebnissen anderer Autoren durch Malonester-Synthese unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen erreicht werden. Auf diesem Wege war dann durch Ringschluß die Darstellung eines tetracyclischen Diketons, des 3',4'-Diketo-1.2.3.4-tetrahydro-2-methyl-1.2-cyclopenteno-phenanthrens, möglich.

In unserer II. Mitteilung<sup>1)</sup> legten wir den Gang einer geplanten Synthese des Equilenins, eines oestrogenen Wirkstoffs aus Stutenharn, dar und be-

\*) IV. Mitteil.: H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius, B. 74, 1213 [1941].

<sup>1)</sup> H. A. Weidlich u. M. Meyer-Delius, B. 72, 1941 [1939].