

wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach 24 Stunden wurde aufgearbeitet und das Produkt im Hochvakuum destilliert. Ausbeute 6,6 g des zuerst öligen Triäthyl-esters, welcher nach längerem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol bei niedriger Temperatur (Trockeneis-Aceton) erhielt man farblose Krystalle vom Smp. 52°.

3,804 mg Subst. gaben 8,706 mg CO₂ und 2,206 mg H₂O

C₁₉H₂₄O₇ Ber. C 62,62 H 6,64%
Gef. „ 62,46 „ 6,49%

Absorptionsspektrum im U.V. in alkoholischer Lösung: Fig. 3, Kurve 1.

Tetralol-(6)-carbonsäure-(8) (XII).

Durch Erhitzen des Tricarbonsäure-triäthylesters mit Salzsäure auf 180° im Einschussrohr erhielt man eine Verbindung, welche aus Eisessig-Wasser in feinen Nadeln vom Smp. 203° krystallisierte.

3,813 mg Subst. gaben 9,591 mg CO₂ und 2,168 mg H₂O

C₁₁H₁₂O₃ Ber. |C 68,73 H 6,29%
Gef. „ 68,65 „ 6,36%

U.V.-Absorptionsspektrum in alkoholischer Lösung: Fig. 2, Kurve 3.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

89. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(75. Mitteilung¹⁾).

2-Isopropyl-azulen

von Pl. A. Plattner, A. Fürst, J. Wyss und R. Sandrin.

(11. II. 47.)

Das 2-Isopropyl-azulen (V) ist bereits vor längerer Zeit²⁾ im Zusammenhang mit einer Diskussion über Farbe und Konstitution der Azulene von uns kurz erwähnt worden. Die Beschreibung der Synthese und der Eigenschaften dieser Verbindung sei im folgenden nachgeholt³⁾.

Das neue Azulen liess sich nach der Diazo-essigester-Methode⁴⁾ aus 2-Isopropyl-indan (IV) bequem herstellen. Es krystallisiert in

¹⁾ 73. Mitt. Helv. **30**, 100 (1947); 74. Mitt. Exper. **3**, 70 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 292 E (1941).

³⁾ Die Verbindung ist bereits in der Promotionsarbeit von J. Wyss (Diss. E.T.H. Zürich, 1941) beschrieben. Von der Substanz standen jedoch damals für eine gründliche Untersuchung nicht genügende Mengen zur Verfügung, sodass wir eine Nacharbeitung der Synthese für notwendig erachteten.

⁴⁾ Vgl. z. B. Pl. A. Plattner, R. Sandrin und J. Wyss, Helv. **29**, 1604 (1946).

schönen blauviolettten Schuppen und reiht sich gut in die sog. 2. Spektral-Gruppe der Azulene ein¹⁾.

Diesen erwarteten Eigenschaften des neuen Azulens steht ein von den anderen bekannten Vertretern dieser Klasse abweichendes Verhalten bei der Darstellung seines Trinitro-benzolats gegenüber. Die Azulene bilden bekanntlich mit alkoholischen Lösungen von Trinitro-benzol krystallisierte Additionsverbindungen, die zu ihrer Reindarstellung und Charakterisierung dienen. Bis jetzt ist ein abweichendes Verhalten nur beim 2-Phenyl-azulen²⁾ beobachtet worden, das unter den normalen Bedingungen kein Trinitro-benzolat bildet. In allen übrigen Fällen krystallisieren je eine Molekel Azulen mit einer Molekel Trinitro-benzol. Wendet man einen Überschuss von Trinitro-benzol an, so fällt je nach Temperatur und Konzentration neben dem Additionsprodukt noch Trinitro-benzol aus.

Im Falle des 2-Isopropyl-azulens verschiebt sich interessanterweise das Verhältnis von Azulen zu Trinitro-benzol im krystallisierten Derivat auf 1:2. Dies liess sich sowohl auf Grund der Mikroanalyse des Trinitro-benzolats, als auch durch kolorimetrische Bestimmungen des Azulen-Gehaltes eindeutig festlegen. Das Additionsprodukt ist viel heller gefärbt als die normalen Azulen-Trinitrobenzolate. Es scheint recht beständig zu sein, da es sich sogar aus reinem Feinsprit umkrystallisieren lässt. Die Zerlegung mit Aluminiumoxyd geht jedoch eher noch leichter vor sich als in anderen Fällen.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass das isomere 2-n-Propyl-azulen interessanterweise ein normales Trinitro-benzolat (Molverhältnis 1:1) bildet³⁾.

Das 2-Isopropyl-indan (IV) wurde durch Reduktion des 2-Isopropyl-indanons-(1) (III) nach *Clemmensen* erhalten.

Für die Synthese des Ketons (III) haben wir die beiden folgenden Wege benutzt: a) Ringschluss des Chlorids (Ia) der α -Isopropyl-dihydrozimtsäure (I)⁴⁾, b) Hydrierung des 2-Isopropyliden-indanons-(1)²⁾ (II).

Bei der Darstellung von II durch alkalische Kondensation von Indanon-(1) mit Aceton nach dem etwas modifizierten Verfahren von *Kipping*⁵⁾ erhielten wir ein bei 155—156° schmelzendes Nebenprodukt, dem nach der Mikroanalyse die Formel $C_{21}H_{20}O_2$ zukommt. Die Verbindung entsteht also durch Kondensation von 2 Molekeln Indanon-(1) mit einer Molekel Aceton, unter Austritt von einem Mol

¹⁾ *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 292 E (1941).

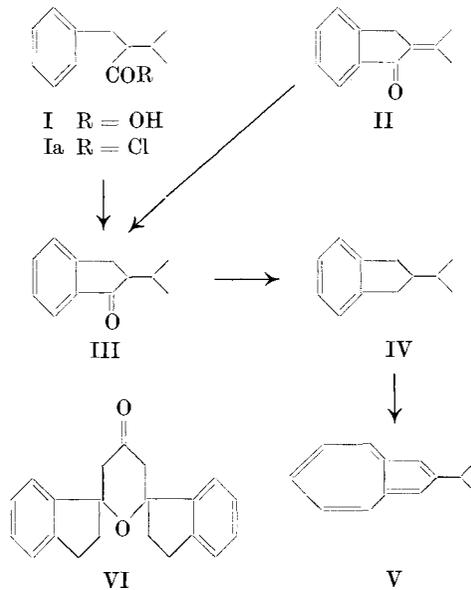
²⁾ *Pl. A. Plattner*, *R. Sandrin* und *J. Wyss*, *Helv.* **29**, 1607 (1946).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *K. Jirasek*, *Helv.* **29**, 742 (1946).

⁴⁾ Vgl. *A. W. Dox* und *L. Yoder*, *Am. Soc.* **44**, 1141 (1922).

⁵⁾ *F. S. Kipping*, *Soc.* **65**, 500 (1894).

Wasser. Da der neue Körper unter dem Einfluss von kochendem Acetanhydrid unverändert blieb, scheint uns die Konstitution (VI) für denselben wahrscheinlich. Eine nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes haben wir jedoch nicht durchgeführt.



Experimenteller Teil¹⁾.

α -Isopropyl-hydrozimsäure (I).

Im wesentlichen wurde die Kondensation von Benzylchlorid mit Isopropyl-malonester nach der Vorschrift von Wallingford und Mitarb.²⁾ vorgenommen. Zum trockenen Natriumalkoholat (aus 1,15 g Natrium) liess man 10,1 g Isopropyl-malonester in 23,6 g Diäthylcarbonat gelöst zulaufen. Der gebildete Alkohol wurde durch eine Widmer-Kolonnen abdestilliert. Nun wurde unter gutem Rühren in 15 Minuten tropfenweise 6,3 g Benzylchlorid hinzugefügt, dann die Badtemperatur bis 105° erhöht und 15 Stunden so belassen. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels verblieben 13,5 g eines Öls, das in einem Vigreux-Kolben destilliert wurde. Eine Probe der 6,7 g betragenden Hauptfraktion (109–112°, 0,5 mm; $n_D^{21} = 1,4890$) wurde analysiert.

3,871 mg Subst. gaben 9,897 mg CO₂ und 2,842 mg H₂O

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ Ber. C 69,83 H 8,27%
 Gef. „ 69,77 „ 8,22%

9 g des Di-esters wurden durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Kalilauge verseift. Die sauren Anteile wurden abgetrennt; die Neutralteile gelangten erneut zur Verseifung. Die Decarboxylierung erfolgte durch 4-stündiges Erhitzen auf 190°. Die bei 117–120°

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ V. H. Wallingford, M. A. Thorpe und A. H. Homeyer, Am. Soc. **64**, 580 (1942).

(ca. 0,1 mm) destillierende Säure (4,7 g; $n_D^{22} = 1,5052$) krystallisiert auch beim Abkühlen auf -10° nicht¹⁾.

3,636 mg Subst. gaben 9,938 mg CO₂ und 2,683 mg H₂O

C₁₂H₁₆O₂ Ber. C 74,97 H 8,39%
Gef. ,, 74,59 ,, 8,26%

2-Isopropyliden-indanon-(1) (II).

Nach einigen Vorversuchen ergab folgende Arbeitsmethode die beste Ausbeute²⁾: 40 g Indanon-(1), 3 cm³ konz. alkoholische Kalilauge und 60 g Aceton wurden 7½ Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Dann wurde mit Essigsäure angesäuert und mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag wurde in Äther aufgenommen und der nach Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand im Wurstkolben destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf ging zwischen 117—140° (11 mm) unverändertes Indanon-(1) über. Die Hauptfraktion (16 g) destillierte zwischen 141—162°. Rückstand: 9 g (vgl. weiter unten). Die Hauptfraktion erstarrte rasch und wurde einmal aus Methanol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt des umkrystallisierten Ketons (12,8 g) wurde in Übereinstimmung mit der Angabe von *Kipping* bei 102—103° gefunden. Das Produkt wurde nach 16-stündigem Trocknen über CaCl₂ analysiert.

3,223 mg Subst. gaben 9,941 mg CO₂ und 1,989 mg H₂O

C₁₂H₁₂O Ber. C 83,70 H 6,90%
Gef. ,, 84,11 ,, 6,91%

Nebenprodukt C₂₁H₂₀O₂. Aus den bei der Destillation des Isopropyliden-indanons (im Wasserstrahlvakuum) verbliebenen Rückständen liess sich durch Destillation im Hochvakuum zwischen 150—200° eine zähe Flüssigkeit erhalten, die beim Erkalten teilweise krystallisierte. Nach dreimaliger Umkrystallisation aus Benzol wurden aus Umsetzungen mit 60 g Indanon-(1) 5 g Krystalle vom konstanten Smp. 155—156° erhalten. Zur Analyse wurde das Produkt sublimiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb.

3,721 mg Subst. gaben 11,337 mg CO₂ und 2,188 mg H₂O

C₂₁H₂₀O₂ Ber. C 82,89 H 6,57%
Gef. ,, 83,09 ,, 6,58%

2 g dieses Nebenproduktes wurden 10 Stunden lang mit 10 g Acetanhydrid gekocht. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil (700 mg) wieder aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol ergab sich ein Schmelzpunkt von 153°.

2-Isopropyl-indanon-(1) (III).

a) Aus Isopropyl-hydrozimtsäure.

Das Chlorid der Säure (Ia) wurde auf übliche Weise mit Thionylchlorid hergestellt (Sdp. 128°; 11 mm). 20 g Säurechlorid und 20 g AlCl₃ wurden in 100 cm³ hochsiedendem Petroläther zur Reaktion gebracht. Nach anderthalbstündigem Kochen am Wasserbad wurde zum Reaktionsgemisch Eis zugegeben und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 15,1 g Öl erhalten, das 13 g einer Fraktion mit folgenden Daten lieferte: Sdp. 138° (12 mm); $n_D^{19} = 1,5395$.

3,878 mg Subst. gaben 11,707 mg CO₂ und 2,839 mg H₂O

C₁₂H₁₄O Ber. C 82,71 H 8,10%
Gef. ,, 82,38 ,, 8,19%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Ketons (III) schmilzt aus Essigester-Methanol umkrystallisiert bei 170—171°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum während 24 Stunden bei 80° getrocknet.

¹⁾ Vgl. *A. W. Dox* und *L. Yoder*, *Am. Soc.* **44**, 1141 (1922).

²⁾ Vgl. *F. S. Kipping*, *Soc.* **65**, 500 (1894).

3,680 mg Subst. gaben 8,243 mg CO₂ und 1,686 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₄	Ber. C 61,01	H 5,12%
	Gef. ,, 61,13	,, 5,13%

b) durch Hydrierung von II.

Die Hydrierung von 12,6 g 2-Isopropyliden-indanon-(1) (II) mit *Raney*-Nickel (aus 1,2 g Legierung) in Feinsprit führte nach Aufarbeitung und Destillation zum gleichen Keton (III). Sdp. 137—139° (14 mm); $n_D^{20} = 1,5395$.

4,572 mg Subst. gaben 13,890 mg CO₂ und 1,989 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₄ O	Ber. C 82,71	H 8,10%
	Gef. ,, 82,85	,, 8,01%

2-Isopropyl-indan (IV).

38 g 2-Isopropyl-indanon-(1) wurden zusammen mit 35 g amalgamierter Zinkwolle in 240 g 24-proz. Salzsäure während 4½ Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen und der aus dem Destillat isolierte Kohlenwasserstoff durch zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt (Smp. 42 bis 43°). Die Mikroanalyse zeigte einen geringen Gehalt an Sauerstoff, der durch eine weitere Reduktion nach *Clemmensen* nicht zu entfernen war. Ein über Borsäure destilliertes, nachhydriertes und durch Behandlung mit *Girard*-Reagens gereinigtes Präparat erwies sich aber als analysenreines 2-Isopropyl-indan. Der Smp. 42—43° hatte sich bei dieser Reinigung nicht merklich geändert.

3,743 mg Subst. gaben 12,352 mg CO₂ und 3,358 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₆	Ber. C 89,94	H 10,06%
	Gef. ,, 90,06	,, 10,04%

2-Isopropyl-azulen (V).

21 g 2-Isopropyl-indan wurden achtmal mit je 2 g Diazo-essigester nach der früher¹⁾ beschriebenen Methode behandelt. Nach der Destillation des Rohproduktes (20 g) konnten neben 12,5 g unverändertem 2-Isopropyl-indan 12,8 g zwischen 135—200° (0,8 mm) destillierende Produkte erhalten werden. Rückstand 4,2 g.

Die Verseifung des 12,8 g betragenden Destillates erfolgte durch Kochen in 60 cm³ Alkohol mit 24 g 50-proz. wässriger Kalilauge; sie lieferte 6,7 g Rohsäuren.

Die Rohsäuren wurden nun mit 700 mg 30-proz. Palladiumkohle über freier Flamme bei schwachem Unterdruck dehydriert und destilliert. Rückstand: 2,2 g. Das Destillat wurde fraktioniert. 1) Sdp. 116—190° (11 mm) 2,0 g (azulenhaltig); 2. Sdp. 160—190° (0,5 mm) 2,8 g (farblos); Rückstand 700 mg. Durch erneute Dehydrierung der 2) Fraktion konnten weitere azulenhaltige Anteile gewonnen werden. Die Isolierung des reinen 2-Isopropyl-azulens erfolgte durch Abscheidung als Trinitro-benzolat und Spaltung dieses Derivates an Aluminiumoxyd mit Cyclohexan. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verblieb ein violetter, in der Kälte krystallisierender Rückstand von 350 mg. Schmelzpunkt ungefähr 27°. Dieser wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse vorsichtig sublimiert. Smp. 31°.

2,709 mg Subst. gaben 9,10 mg CO₂ und 2,01 mg H₂O

C ₁₃ H ₁₄	Ber. C 91,71	H 8,29%
	Gef. ,, 91,67	,, 8,30%

Das Spektrum im Sichtbaren (visuelle Messung) steht in bester Übereinstimmung mit dem früher²⁾ angegebenen. Absorptionsbanden in μ : 676 ff; 663 s; 652 s; 637 s; 625 m; 614 ff; 603 s; 581 s; 571 f; 562 f; 552 ss; 545 ss; 536 ss; 527 ss.

¹⁾ Vgl. *Helv.* **29**, 1607 (1946).

²⁾ *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 226 E (1941).

Zur Analyse wurde ein Präparat des Trinitro-benzolats aus dem reinen Azulen hergestellt (Smp. 113—114°). Es liegt ein Bis-trinitro-benzolat vor.

3,724 mg Subst. gaben 6,922 mg CO₂ und 1,072 mg H₂O
 2,720 mg Subst. gaben 0,344 cm³ N₂ (17°, 715 mm)
 C₂₅H₂₀O₁₂N₆ Ber. C 50,34 H 3,37 N 14,09%
 Gef. „ 50,73 „ 3,22 „ 14,00%

Kolorimetrische Bestimmung des Verhältnisses von 2-Isopropyl-azulen zu Trinitro-benzol im kristallisierten Trinitro-benzolat (Smp. 113—114°).

5,73 mg Trinitro-benzolat wurden auf einer Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität IV—V) mit Benzin zerlegt und die Azulen-Lösung mit Benzin auf 10 cm³ verdünnt.

Die Konzentration des 2-Isopropyl-azolens in dieser Lösung wurde durch Vergleich mit aus reinem 2-Isopropyl-azulen hergestellten Eich-Lösungen ($1,32 \times 10^{-3}$; $0,99 \times 10^{-3}$ Mol/L in Benzin), mit einem photoelektrischen „Evelyn“-Kolorimeter bestimmt. Bei Verwendung von Licht der Wellenlängen von 515—570 m μ („Filter 540“) ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Transmission und der Konzentration. Die so ermittelte Konzentration des 2-Isopropyl-azolens (aus dem Trinitro-benzolat) ist $0,98 \times 10^{-3}$ Mol/L, entsprechend 1,67 mg 2-Isopropyl-azulen in 5,73 mg Trinitro-benzolat. Daraus berechnet sich das molare Verhältnis von 2-Isopropyl-azulen zu Trinitro-benzol als 1:1,94.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

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

90. Über Steroide und Sexualhormone

(138. Mitteilung¹).

Zur Konstitution des α -Anhydro-uzarigenins

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, A. Fürst und H. Heusser.

(11. II. 47.)

Wie vor längerer Zeit festgestellt wurde²), liefert das Acetat (Ia) des $\Delta^{5:20,22-3} \beta$, 21-Dioxy-nor-choladiensäure-lactons (23 \rightarrow 21) (I)³) bei der katalytischen Hydrierung ein Gemisch der an C 20 isomeren Tetrahydro-lactone (III) und (IIIa). Die physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkte und optisches Drehungsvermögen) dieser gesättigten Lactone stimmten erwartungsgemäss mit denjenigen der von R. Tschesche⁴) hergestellten Acetate von α_2 - bzw. α_1 -Tetrahydro-anhydro-uzarigenin überein.

¹) 137. Mitt., Helv. **30**, 395 (1947).

²) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und A. Fürst, Helv. **24**, 716 (1941).

³) L. Ruzicka, T. Reichstein und A. Fürst, Helv. **24**, 76 (1941).

⁴) R. Tschesche, Z. physiol. Ch. **222**, 50 (1933); R. Tschesche und K. Bohle, B. **68**, 2252 (1935).