

Die Doppelbrechungen steigen zuerst nahezu linear mit dem Gradienten an. Bei höheren Gradienten ist die Doppelbrechungszunahme geringer<sup>1)</sup>.

In Figur 3 sind die Anfangssteigungen der Doppelbrechungskurven als Funktion der Konzentration dargestellt.

Wie Figur 3 erkennen lässt, nimmt die Anfangssteigung rascher als proportional zur Konzentration zu<sup>2)</sup>.

Herrn Prof. *Ch. Sadron* und Herrn Prof. *R. Signer* sind wir für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.

### Zusammenfassung.

Es wird ein schonend dargestelltes Präparat von Natrium-Thymonucleinat durch Messung der Strömungsdoppelbrechung charakterisiert und die Rotations-Diffusionskonstante mit früheren Messungen verglichen. Das Thymonucleinat hat ein wesentlich höheres Molekulargewicht als die früher beschriebenen Präparate.

Strasbourg, Centre d'Etudes de Physique  
Macromoléculaire.

## 306. 5,6,7,8-Tetrahydro-indanon-(5)

von *V. Prelog* und *M. Zimmermann*.

(19. X. 49.)

Nach einer vor kurzem erschienenen Mitteilung von *J. R. Nunn* und *W. S. Rapson*<sup>3)</sup> lässt sich das 5,6,7,8-Tetrahydro-indanon-(5) (III) nach dem Verfahren von *R. Robinson*<sup>4)</sup> aus dem durch Kondensation von Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit der quaternären Base aus 4-Diäthylaminobutanon-(2) erhaltenen  $\delta$ -Diketone nicht gewinnen. Wir konnten dagegen die erwähnte Verbindung, welche als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen ein gewisses Interesse besitzt, im Verlaufe unserer Untersuchungen über eine Variante des *Robinson'schen* Verfahrens<sup>5)</sup> leicht herstellen.

<sup>1)</sup> Ähnlich verhalten sich Lösungen von Tabak-Mosaikvirus, dessen Teilchen starre Stäbe darstellen. Vgl. *G. A. Kausche, H. Guggisberg* und *A. Wissler*, *Naturw.* **27**, 303 (1939).

<sup>2)</sup> Bei Tabak-Mosaikvirus wurde Proportionalität zwischen  $(n_p - n_a)/G$  und der Konzentration beobachtet. Vgl. *G. A. Kausche, H. Guggisberg* und *A. Wissler*, l. c.

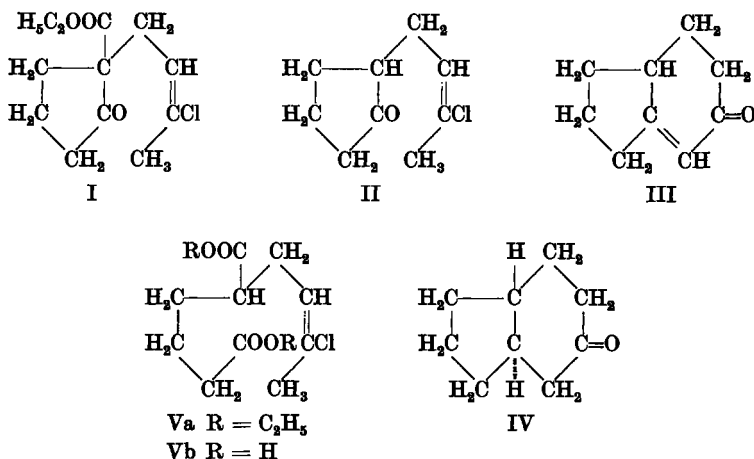
<sup>3)</sup> *Soc.* **1949**, 825.

<sup>4)</sup> *E. C. Du Feu, F. J. Mc Quillin* und *R. Robinson*, *Soc.* **1937**, 53, und spätere Mitteilungen.

<sup>5)</sup> *V. Prelog, P. Barman* und *M. Zimmermann*, *Helv.* **32**, 1284 (1949).

Das Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester-Natrium gab in der Kälte mit  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid von substituierten  $\beta$ -Keto-ester I, der sich durch Kochen mit Salzsäure-Eisessig zum 1-( $\gamma$ -Chlor-crotyl)-cyclopentanon-(2) (II) verseifen liess. Dieses lieferte nach dem Verfahren von *O. Wichterle*<sup>1)</sup> durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure das 5,6,7,8-Tetrahydro-indanon-(5) (III).

Durch Hydrierung mit Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator geht das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Keton in Hexahydro-indanon-(5) über, das sich auch durch Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig und nachfolgender Oxydation des gebildeten Alkohols mit Chrom(VI)-oxyd in Eisessig bildet. Es handelt sich hier offenbar um das bekannte cis-Isomere IV, welches bereits auf anderen Wegen<sup>2)</sup> erhalten worden war.



In der Wärme gibt das Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester-Natrium mit  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid unter Ringöffnung den  $\alpha$ -( $\gamma'$ -Chlor-crotyl)-adipinsäure-diäthylester (Va), aus welchem durch Verseifung die freie Säure Vb gewonnen werden konnte. Ähnliche Ringöffnungen wurden in analogen Fällen schon mehrmals beobachtet<sup>3)</sup>.

Es sei noch erwähnt, dass die Behandlung des 1-( $\gamma$ -Chlor-crotyl)-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (I) mit konzentrierter Schwefelsäure im Gegensatz zu der früher durchgeführten analogen Reaktion des ringhomologen Cyclohexanon-Derivates, die zu einem 1<sup>3,4</sup>-Bicyclo-[1,3,3]-nonen-Derivat führte, sehr uneinheitlich verläuft und ein kompliziertes Gemisch von Reaktionsprodukten liefert.

<sup>1)</sup> *O. Wichterle*, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. **12**, 93 (1947).

<sup>2)</sup> *A. H. Cook* und *R. P. Linstead*, Soc. **1934**, 946; *W. Hückel* und *E. Goth*, B. **67**, 2104 (1934); *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *A. Studer*, Helv. **30**, 1091 (1947); *J. R. Nunn* und *W. S. Rapson*, Soc. **1949**, 826.

<sup>3)</sup> Vgl. Helv. **32**, 1285 (1949), Anm. 2, sowie Soc. **1949**, 826.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### 1-( $\gamma$ -Chlor-crotyl)-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (I).

Zu einer Lösung von 1,56 g Natrium in 80 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol tropfte man bei 0° unter ständigem Rühren 15,6 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester. Nach einer Stunde wurde langsam eine Lösung von 8,5 g  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol zugegeben und das Gemisch 44 Stunden bei 0° gerührt. Man neutralisierte darauf bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure und dampfte im Vakuum den Alkohol ab. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Durch Destillation der neutralen Anteile erhielt man 4,8 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester als Vorlauf vom Sdp.<sub>11 mm</sub> 100—105° und 11,3 g (68% d. Th.) des farblosen, öligen Kondensationsproduktes vom Sdp.<sub>0,1 mm</sub> 81—87°.

3,905 mg Subst. gaben 8,450 mg CO<sub>2</sub> und 2,491 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl Ber. C 58,89 H 7,00% Gef. C 59,05 H 7,14%

#### 1-( $\gamma$ -Chlor-crotyl)-cyclopentanon-(2) (II).

11,3 g des  $\beta$ -Keto-esters I kochte man 4 Stunden am Rückfluss mit 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig. Die Aufarbeitung ergab 7,3 g (91% d. Th.) eines neutralen Öls.

Zur Charakterisierung wurde aus dem Öl das Phenylsemicarbazon hergestellt, welches nach viermaligem Umlösen aus wässrigem Methanol bei 122° schmolz.

3,697 mg Subst. gaben 8,508 mg CO<sub>2</sub> und 2,129 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl Ber. C 62,84 H 6,59% Gef. C 62,80 H 6,44%

#### 5, 6, 7, 8-Tetrahydro-indanon-(5) (III).

7,3 g rohes, nicht destilliertes 1-( $\gamma$ -Chlor-crotyl)-cyclopentanon-(2) wurden vorsichtig unter Eiskühlung mit 12 cm<sup>3</sup> 90-proz. Schwefelsäure versetzt und nachdem die stürmische Chlorwasserstoff-Entwicklung nachgelassen hat 15 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Durch Destillation erhielt man 4,1 g (71% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp.<sub>11 mm</sub> 107—112°. Die Gesamtausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid betrug 43% der Theorie.

Zur Charakterisierung wurden aus dem öligen Keton krystalline Derivate hergestellt.

Das Semicarbazon schmilzt nach dreimaligem Umlösen aus n-Butanol bei 220°.

3,628 mg Subst. gaben 8,267 mg CO<sub>2</sub> und 2,517 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 62,15 H 7,82% Gef. C 62,19 H 7,76%

Das Phenyl-semicarbazon zeigt nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol den Smp. 200—201°.

3,811 mg Subst. gaben 9,962 mg CO<sub>2</sub> und 2,454 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 71,34 H 7,11% Gef. C 71,34 H 7,21%

Das in alkoholischer Lösung aufgenommene Absorptionsspektrum des Phenylsemicarbazons zeigte Maxima bei 234 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,35 und 280 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,52.

Das 2, 4-Dinitro-phenylhydrazon wurde mehrmals aus Chloroform-Methanol umkrystallisiert; Smp. 199,5°.

3,764 mg Subst. gaben 7,853 mg CO<sub>2</sub> und 1,721 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,95 H 5,09% Gef. C 56,93 H 5,12%

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

## Hexahydro-indanon-(5) (IV).

0,20 g 5,6,7,8-Tetrahydro-indanon-(5) wurden in Feinsprit mit 100 mg vorhydriertem Palladium-Bariumcarbonat-Katalysator hydriert. Das erhaltene, flüssige Hydrierungsprodukt (0,19 g) wurde in Form kristalliner Derivate charakterisiert.

Das Semicarbazon schmolz nach dreimaligem Umlösen aus wässrigem Methanol bei 193—195° (bei raschem Erhitzen).

3,621 mg Subst. gaben 8,121 mg CO<sub>2</sub> und 2,891 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,20 H 8,93%

Das Phenyl-semicarbazon zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 188°.

3,709 mg Subst. gaben 9,627 mg CO<sub>2</sub> und 2,590 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 70,82 H 7,80% Gef. C 70,83 H 7,81%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon wurde dreimal aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert; Smp. 163—164°.

3,944 mg Subst. gaben 8,140 mg CO<sub>2</sub> und 2,012 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 56,59 H 5,70% Gef. C 56,32 H 5,71%

Die gleichen Derivate erhielt man aus einem Hexahydro-indanon-(5), welches durch Hydrieren von 0,20 g des ungesättigten Ketons mit 20 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator in 15 cm<sup>3</sup> Eisessig und nachfolgende Oxydation des Hydrierungsproduktes mit 0,108 g Chrom(VI)-oxyd in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Zimmertemperatur gewonnen wurde.

 $\alpha$ -( $\gamma'$ -Chlor-crotyl)-adipinsäure (V).

Diäthylester. Zu einer noch warmen Lösung von 0,77 g Natrium in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol wurden 5,2 g Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und 5 g  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid zugegeben und das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluss 3½ Stunden am Rückfluss gekocht. Darauf verdünnte man mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser und schüttelte mit Äther aus. Die Ätherauszüge wurden unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man erhielt daraus durch Destillation 7,8 g (80% d. Th.) des Dicarbonsäureesters vom Sdp. 0,04 mm 98°.

3,412 mg Subst. gaben 7,206 mg CO<sub>2</sub> und 2,386 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>Cl Ber. C 57,82 H 7,97% Gef. C 57,64 H 7,83%

Die freie Säure wurde aus dem Ester durch saure Verseifung gewonnen. 5 g des Diäthylesters wurden mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 40 cm<sup>3</sup> Eisessig über Nacht am Rückfluss gekocht. Die sauren Anteile gaben nach zweimaligem Umlösen aus Ligroin-Essigester 2,4 g farblose Krystalle vom Smp. 74—75°.

3,770 mg Subst. gaben 7,060 mg CO<sub>2</sub> und 2,162 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl Ber. C 51,18 H 6,44% Gef. C 51,11 H 6,42%

## Zusammenfassung.

Das bisher unbekannte 5,6,7,8-Tetrahydro-indanon-(5) wurde in drei Reaktionsstufen aus Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und  $\gamma$ -Chlor-crotyl-chlorid hergestellt.

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