

176. Synthese des 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorens und des 7-Isopropyl-1,2-benzofluorens¹⁾

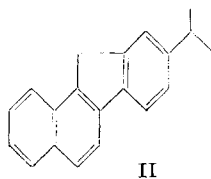
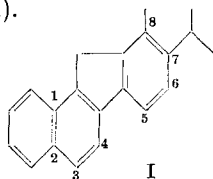
Glykoside und Aglykone, 191. Mitteilung²⁾

von M. Osowiecki, Ch. Tamm und T. Reichstein

(10. VII. 58)

Durch Dehydrierung von Jervin³⁾ und Veratramin⁴⁾ mit Selen erhielten JACOBS und Mitarb. neben anderen Kristallen einen krist. Kohlenwasserstoff vom Smp. 153,5–155,5°, für den sie die ungefähre Formel $C_{22}H_{20}$ ermittelten. Auf Grund der Analysenwerte und des UV.-Spektrums vermuteten sie, dass ein 1,2- oder 2,3-Benzofluorenderivat vorlag. Mehrere Jahre später erhielten WINKLER & REICHSTEIN⁵⁾ bei der Dehydrierung von Drevogenin⁶⁾ denselben Kohlenwasserstoff. Sie vermuteten, dass er die Formel $C_{21}H_{20} \pm CH_2$ besitzt, auf die auch die Analysen von JACOBS und Mitarb. sehr gut passten. Seither haben KORTE und Mitarb.⁷⁾ den Kohlenwasserstoff auch durch Dehydrierung des Condurangogenins⁸⁾ gewinnen können. Wir vermuteten daher, dass die Kenntnis der Struktur dieses Kohlenwasserstoffs eine grosse Hilfe zur Strukturaufklärung von Drevogenin, Condurangogenin und vielleicht auch anderer Naturstoffe darstellen würde, und unternahmen Versuche, sie durch Synthese zu beweisen.

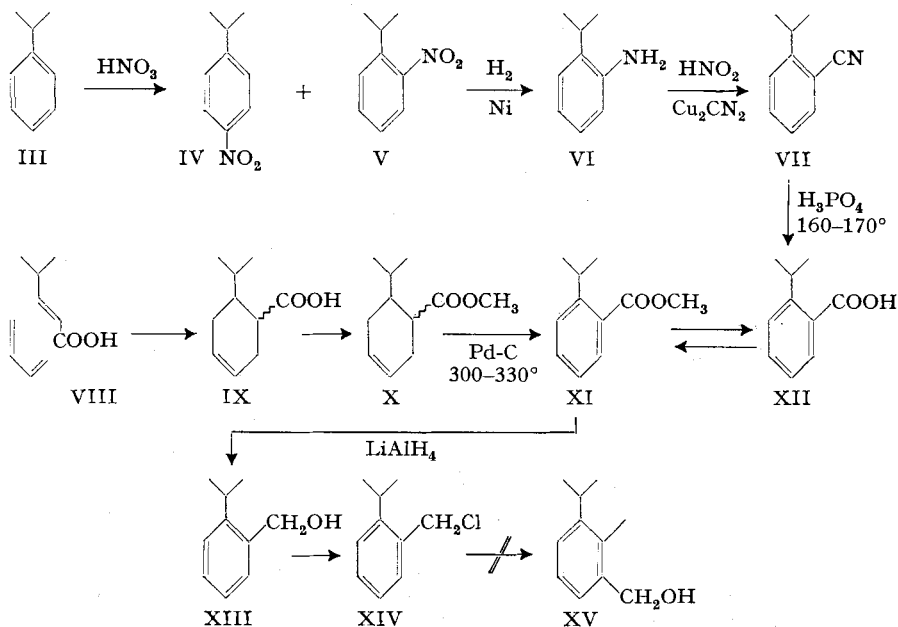
Auf Grund der heute bekannten Formeln des Jervins⁹⁾ und des Veratramins¹⁰⁾ glaubten wir, dass dem JACOBS'schen Kohlenwasserstoff die Formel I eines 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorens¹¹⁾ zukommen könnte. Wir beschreiben hier die Synthese dieses Stoffes I sowie des 7-Isopropyl-1,2-benzofluorens (II).



- 1) Auszug aus der Diss. M. OSOWIECKI, Basel 1957.
- 2) 190. Mitteilung; A. KATZ, *Helv.* **41**, 1399 (1958).
- 3) W. A. JACOBS, L. C. CRAIG & G. I. LAVIN, *J. biol. Chemistry* **141**, 51 (1941).
- 4) W. A. JACOBS & Y. SATO, *J. biol. Chemistry* **181**, 55 (1949).
- 5) R. E. WINKLER & T. REICHSTEIN, *Helv.* **37**, 721 (1954).
- 6) Ein krist. Genin aus den Samen von *Dregea volubilis* (L.) BENTH. *ex* HOOK.
- 7) Briefliche Mitteilung von Herrn Doz. Dr. F. KORTE vom 19. 2. 57.
- 8) F. KORTE, *Chem. Ber.* **88**, 1526 (1955); F. KORTE & H. WEITKAMP, *Chem. Ber.* **89**, 2671 (1956), und frühere Lit. daselbst.
- 9) J. FRIED, O. WINTERSTEINER, M. MOORE, B. M. ISELIN & A. KLINGSBERG, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2970 (1951); J. FRIED & A. KLINGSBERG, *ibid.* **75**, 4929 (1953).
- 10) CH. TAMM & O. WINTERSTEINER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3842 (1952); O. WINTERSTEINER & N. HOSANSKY, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4474 (1952).
- 11) Nomenklatur nach Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry **14**, 299 (New York 1940–1954).

A. Vorversuche ausgehend von Ring D. Zuerst wurde versucht, die Synthese von *o*-Isopropylbenzoesäure (XII)¹² aus durchzuführen. Diese Säure wurde auf zwei Wegen bereitet.

a) *Aus Cumol (III)*. Durch Nitrierung¹³ wurden neben 63% *para*- (IV) und ca. 20% Dinitrocumol etwa 17% *o*-Nitro-cumol (V) erhalten. Die Trennung geschah durch fraktionierte Destillation. Reduktion des *o*-Derivates V mit H₂ und RANEY-Nickel¹⁴ lieferte das *o*-Isopropylanilin (VI), das über das Diazoniumsalz ins Nitril VII übergeführt wurde. Verseifung des Nitrils mit konz. H₃PO₄¹⁵ bei 170° gab die bekannte¹² *o*-Isopropylbenzoesäure (XII).



Unser Präparat schmolz bei 61°, während in der Literatur¹²) 51° angegeben sind. Zur Charakterisierung wurden das Amid und das Anilid bereitet (vgl. Tab. 1). Das letztere ist zur Differenzierung von der *para*-Säure geeignet, da es bei der Mischprobe mit dem *para*-Derivat eine deutliche Depression gibt.

b) *Aus β -Isopropylacrylsäure (VIII)*. Aus Butadien und β -Isopropylacrylsäure (VIII) erhielten wir durch Erhitzen auf 170° die noch unbekannte krist. 2-Isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-benzoesäure (IX). Wir vermuten, dass die *d,l*-*trans*-Form vorliegt. Nach dem UV.-Spektrum (Fig. 1) ist die Doppelbindung unkonjugiert. Die Säure wurde mit CH₂N₂ methyliert und der Methyl-ester X mit Pd-Kohle bei 300–330° dehydriert, wobei ein Gemisch des aromati-

¹²) R. KOTKE, Liebigs Ann. Chem. **248**, 56, bes. p. 63 (1888).

¹³) E. C. STERLING & M. T. BOGERT, J. org. Chemistry **4**, 20 (1939).

¹⁴) Diese Reaktion ist von STERLING & BOGERT¹³) mit Sn und HCl durchgeführt worden.

¹⁵) G. BERGER & S. G. J. OLIVIER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 600 (1929).

Tabelle 1. Vergleich der Smp. der *o*- und der *p*-Isopropylbenzoesäure sowie der entsprechenden Amide und Anilide

	<i>o</i> -Isopropylbenzoesäure	<i>p</i> -Isopropylbenzoesäure	Misch-Smp.
Freie Säure . .	61–62°	118–119°	50–55°
Amid	124–125°	153–154°	115–128°
Anilid	135–136°	133–134° ¹⁶⁾	100–115°

schen Esters XI, vermutlich mit dem Hexahydroderivat entstand (nicht untersucht). Die partielle Verseifung dieses Gemisches mit konz. H₂SO₄ bei 0°¹⁷⁾ lieferte die krist. Säure XII (UV.-Spektrum vgl. Fig. 1).

Für die weiteren Versuche wurde der aus der krist. Säure XII bereite Methylester XI (UV.-Spektrum vgl. Fig. 1) mit LiAlH₄ reduziert, wobei der noch nicht beschriebene 2-Isopropylbenzylalkohol (XIII) (UV.-Spektrum Fig. 1) entstand. Aus diesem gewannen wir mit HCl-Gas das ebenfalls noch nicht beschriebene 2-Isopropylbenzylchlorid (XIV). Dieses sollte mit Mg in 2-Isopropylbenzylmagnesiumchlorid und anschliessend mit CH₂O nach TIFFENEAU & DELANGE¹⁸⁾ in 2-Methyl-3-isopropyl-carbinol (XV) übergeführt werden¹⁹⁾. Beim *o*-Methylbenzoylmagnesiumchlorid ist diese anomale GRIGNARD-Reaktion gelungen²⁰⁾. Beim Chlorid XIV versagte sie²¹⁾. Es wurde ein Gemisch erhalten, das bei der Dehydrierung mit CrO₃ nur etwas krist. Säure XII lieferte, somit vermutlich etwas Carbinol XIII enthalten hatte.

B. Ausgehend von den Ringen A, B. Die Synthese der Kohlenwasserstoffe I und II gelang auf folgendem neuen Weg. β -Naphthaldehyd (XVI)²²⁾ wurde mit 1-Brom-4-methyl-penten-(2) (XVII)²³⁾ und Mg umgesetzt²⁵⁾. Dabei

¹⁶⁾ Es könnte sich um eine tiefschmelzende Modifikation handeln. A. W. SMITH, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 4025 (1891), fand Smp. 159°.

¹⁷⁾ H. P. TREFFERS & L. P. HAMMET, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1708 (1937).

¹⁸⁾ M. TIFFENEAU & M. R. DELANGE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **137**, 573 (1903).

¹⁹⁾ Es war beabsichtigt, dieses ins Bromid überzuführen, mit dem Na-Salz des Monomethyl-malonsäure-diäthylesters umzusetzen. Diese sollte nach Verseifung und Decarboxylierung die α -Methyl- β -(2-methyl-3-isopropyl-phenyl)-propionsäure liefern und durch Cyclisierung das 2,4-Dimethyl-5-isopropyl-1-hydrindon (vgl. z. B. C. K. INGOLD & H. A. PIGGOT, J. chem. Soc. **123**, 1469 (1923)). Letzteres wäre nach Umsetzung mit Phenyläthylmagnesiumbromid für einen Ringschluss nach J. W. COOK, C. L. HEVETT, W. V. MAYNEORD & (Miss) E. ROE, J. chem. Soc. **1934**, 1727, geeignet.

²⁰⁾ T. REICHSTEIN, A. COHEN, M. RUTH & H. F. MELDAHL, Helv. **19**, 412 (1936).

²¹⁾ Vermutlich ist die Umsetzung mit dem Magnesium nicht wünschgemäss verlaufen.

²²⁾ Bereitet aus β -Methylnaphtalin mit SeO₂ nach K. A. JENSEN, A. KJAAR & S. C. LINHOFT, Acta chem. Scand. **6**, 180 (1952); vgl. A. I. VOGEL, A Textbook of Practical Organic Chemistry, p. 698 (3rd Ed., London 1956).

²³⁾ M. BOUIS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **182**, 788 (1926); Ann. Chim. [10] **9**, 402 (1928); Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1160 (1927). – Bei dem nach BOUIS hergestellten Bromid dürfte es sich wie in analogen Fällen²⁴⁾ um ein Gemisch von 1-Brom-4-methyl-penten-(2) (XVII) mit 3-Brom-4-methyl-penten-(1) (XVIIa) gehandelt haben. Beide Bromide sollten aber dieselbe Magnesium-organische Verbindung liefern²⁴⁾.

²⁴⁾ R. H. DEWOLFE & W. G. YOUNG, Chem. Reviews **56**, 753 (1956).

²⁵⁾ Allylhalogenide liefern mit Mg leicht Diallylderivate (vgl. V. GRIGNARD, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 561 (1901); J. MEISENHEIMER & J. CASPAR, Ber. deutsch. chem.

entstand ein Alkohol (vermutlich Gemisch von XVIII und XVIII a), der sich durch Destillation bei 0,1 Torr reinigen liess. Nach den weiteren Umsetzungen dürfte das Präparat zur Hauptsache das gewünschte 1-(β -Naphthyl)-5-methylhexen-(3)-ol-(1) (XVIII) enthalten haben. Dafür spricht auch das IR.-Spektrum (vgl. Fig. 6, enth. Banden bei 5,96; 10,18 und 10,33 μ , von denen die erste und eine der zwei letztgenannten für Anwesenheit der *trans*-CH=CH-Gruppe sprechen. Die relativ starke Bande bei 10,95 μ könnte auf Anwesenheit der Vinylgruppe, also auf XVIII a deuten. Ferner war wahrscheinlich bereits etwas Dien XIX (vgl. Bande bei 6,13 μ) darin enthalten). Dieses Resultat ist unerwartet²⁶). Wir glauben, dass die Anwesenheit der Isopropylgruppe im Bromid XVII bzw. XVII a weitgehend für die bevorzugte Bildung des Derivats XVIII (das sich vom primären Bromid XVII ableitet) verantwortlich ist²⁷). Mehrstündiges²⁸) Schütteln des Carbinols XVIII in Pentan mit 70-proz. H₂SO₄ in Gegenwart von etwas Hydrochinon²⁹) bei 20° lieferte das gesuchte 1-(β -Naphthyl)-5-methylhexadien-(1,3) (XIX), das sich sowohl durch Destillation wie durch Kristallisation reinigen liess. Das UV.- (Fig. 2) sowie das IR.-Spektrum (Fig. 7) stehen mit der Formel XIX in Einklang. Der Stoff war erwartungsgemäss recht unbeständig und wurde daher in rohem Zustand sofort weiter verarbeitet³⁰). Er lieferte beim Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid (XX) das gut krist. 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XXII). Dieses zeigte im IR. (Fig. 8) die Bande der *trans*-Äthylen-Gruppe bei 10,18 μ nicht mehr, hingegen traten bei 5,43, 5,65 und 8,03 μ die Banden des cyclischen Säureanhydrids auf. Welches der möglichen Raumisomeren vorlag, wurde nicht untersucht. Der Stoff liess sich durch Erhitzen mit Pd-Kohle auf ca. 290° zum 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäureanhydrid (C₂₁H₁₆O₃, XXI) dehydrieren. Das IR.-Spektrum (Fig. 9) steht mit der angenommenen Konstitution XXI in Einklang. Erhitzen des Anhydrids XXII mit KOH in Methanol lieferte ein Gemisch von sauren Methylestern XXIII, aus dem nur eine Komponente rein oder nahezu rein isoliert wurde. Für die weitere Synthese wurde das rohe Gemisch mit Diazomethan in den krist. Dimethyl-

Ges. 54, 1655 (bes. 1658) (1921)). Diese Nebenreaktion lässt sich am besten durch gleichzeitige Einwirkung von Allylhalogenid und Carbonylderivat auf Mg (od. Zn) vermeiden, entspr. der alten Methode von A. SAYZEFF-WAGNER. Vgl. z. B. A. ARBUSOW, *Ж* 33, 38 (1901), C. 1901 I, 998; V. GRIGNARD, *Ann. chim. phys.* [7] 450 (1901); W. JAWORSKI, *Ж* 40, 782, C. 1908, II, 1412; H. RUPE & A. JÄGER, *Liebigs Ann. Chem.* 402, 173 (1913). Die Verwendung von Mg an Stelle von Zn ist zuerst von PH. BARBIER, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 128, 110 (1899) beschrieben worden. Zn liefert oft ebenso gute Resultate.

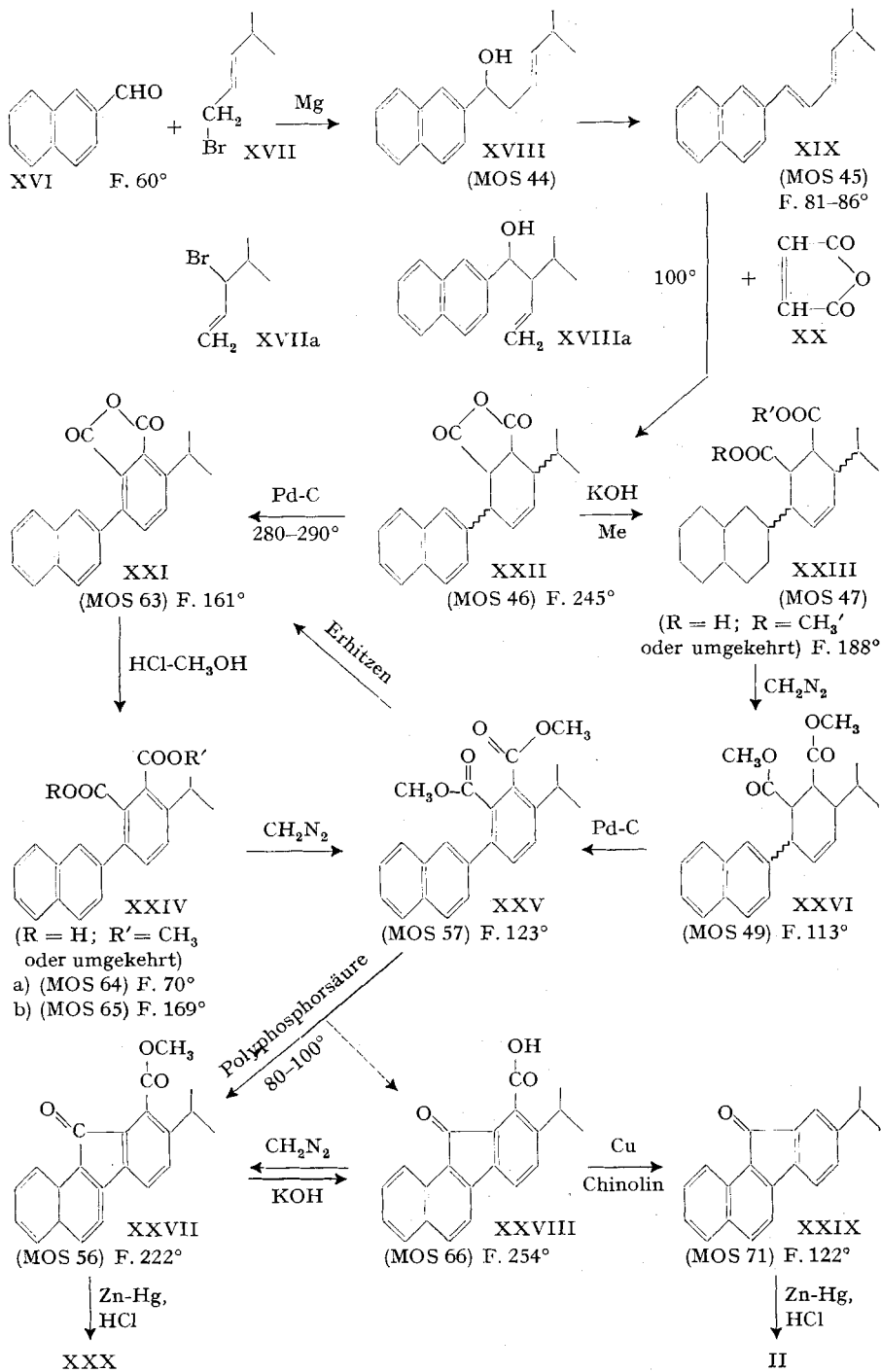
²⁶) Sowohl α - wie γ -Methallylmagnesiumbromid liefern mit Aldehyden und Ketonen vorwiegend α -Methallylcarbinole²⁴) (bes. p. 875).

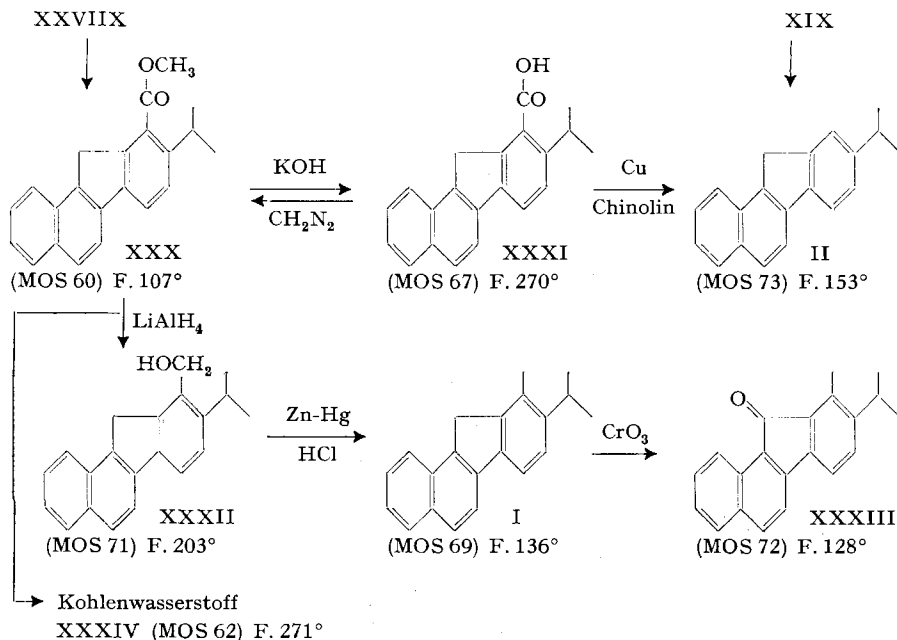
²⁷) Nach Ansicht von Herrn Prof. C. GROB dürfte die Isopropylgruppe durch sterische Hinderung die Bildung von XVIII a erschweren.

²⁸) Vermutlich hätte eine kürzere Zeit genügt.

²⁹) Als Anti-Oxydants, vgl. z. B. die Literaturübersicht von K. BUCHER, *Galenica* 14, 155, 189 (1951).

³⁰) Es scheint auch möglich, das Addukt XXII direkt durch Erhitzen des Carbinols XVIII mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid zu erhalten, doch wurde diese Variante nicht genau untersucht.





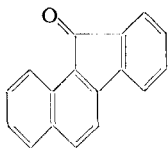
ester XXVI übergeführt. Dieser zeigte im UV. (vgl. Kurve III in Fig. 3) praktisch gleiche Absorption wie β -Methylnaphtalin. Wir betrachten dies als Zeichen dafür, dass die Doppelbindung sich wirklich in der angegebenen Lage (Formel XXVI) befindet. Eine analoge Umsetzung wurde mit dem Anhydrid XXI ausgeführt, hier aber mit HCl in Methanol. Es entstand ein Gemisch der zwei sauren Ester XXIVa und b, die sich trennen liessen. Beide gaben mit Diazomethan denselben Dimethylester XXV. Derselbe Stoff liess sich auch durch Dehydrierung von XXVI mit Pd-Kohle gewinnen. Sein UV.-Spektrum ist in Kurve IV von Fig. 3 wiedergegeben und sein IR.-Spektrum in Fig. 10. Beim Schmelzen liefert der Dimethylester XXV unter Methanolabsplaltung das Anhydrid XXI zurück.

Erwärmen des Dimethylesters XXV mit Polyphosphorsäure³¹⁾ auf 80–100° führte zum Ringschluss und lieferte den 7-Isopropyl-1,2-benzofluorenon-8-carbonsäure-methylester (XXVII), dessen UV.-Spektrum in Fig. 3 (Kurve II) und dessen IR.-Spektrum in Fig. 11 wiedergegeben sind. Dass der Ringschluss tatsächlich in der gewünschten Richtung verlaufen ist³²⁾, liess sich wie folgt zeigen. Der Ester XXVII wurde durch Erhitzen mit KOH in siedendem Diäthylenglykol zur freien Säure XXVIII verseift. Dabei ist trotz der hohen

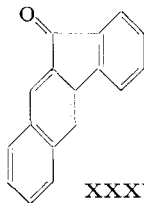
³¹⁾ H. R. SNYDER & F. X. WERBER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2962, 2965 (1950); J. KOO, *ibid.* **75**, 1891 (1953); F. UHLIG, Z. angew. Chem. **66**, 435 (1954); F. D. POPP & W. E. McEWEN, Chem. Reviews **58**, 321 (1958).

³²⁾ Ringschlüsse in die 3-Stellung des Naphthalinkerns (unter Bildung von linear annelierten Kernen, speziell Anthracen) wurden bisher nur bei Derivaten beobachtet, bei denen sich ein neuer 6-Ring bildet, der einen «störenden» Substituenten trägt; vgl. C. DJE-RASSI & G. R. PETTIT, J. org. Chemistry **22**, 393 (1957), und frühere Lit. daselbst.

Temperatur keine Umlagerung eingetreten, weil die Säure XXVIII mit CH_2N_2 den Methylester XXVII zurücklieferte. Eine kleine Menge derselben Säure XXVIII entstand bereits bei der Cyclisierung des Dimethylesters XXV mit Polyphosphorsäure. Decarboxylierung der Säure XXVIII mit Cu-Pulver in siedendem Chinolin³³⁾ lieferte das 7-Isopropyl-1,2-benzo-fluoren (XXIX).



XXXV



XXXVI

Es ist bekannt³⁴⁾, dass 1,2-Benzofluoren (XXXV) und 2,3-Benzofluoren (XXXVI) sich im UV.-Absorptionsspektrum deutlich voneinander unterscheiden, während die entsprechenden Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich absorbieren. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass XXIX im UV. praktisch gleich absorbiert wie XXXV, während die Kurve von XXXVI deutlich davon verschieden ist.

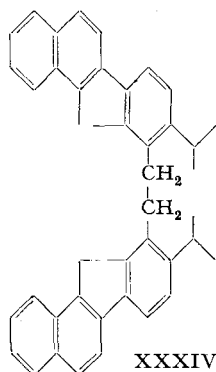
Der Keto-ester XXVII liess sich mit Zn-Amalgam und HCl nach CLEMMENSEN zum farblosen 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX) reduzieren. Dieser zeigte das in Fig. 3 (Kurve I) wiedergegebene UV.-Absorptionsspektrum. Im IR.-Spektrum (Fig. 12) ist die Bande des arom. Fünfring-Ketons bei $5,88\ \mu$ verschwunden, dafür tritt eine neue (C-H)-Schwingung bei $7,14\ \mu$ auf, die der Spreiz-Schwingung der CH_2 -Gruppe des Fluorens zugehören dürfte; sie tritt dementsprechend auch in den Stoffen XXXI, II, XXXII und I auf. Der Ester XXX liess sich bereits durch Kochen mit KOH in Methanol verseifen und lieferte die freie Säure XXXI. In ihrem IR.-Spektrum (Fig. 13) ist die Doppelbande der Isopropylengruppe besonders gut sichtbar, weil sie von keinerlei Banden von C- oder Ester-Methylgruppen begleitet ist. Mit CH_2N_2 gab die Säure XXXI den Methylester XXX zurück. Durch Decarboxylierung der Säure XXXI wurde das 8-Isopropyl-1,2-benzofluoren (II) gewonnen. Derselbe Kohlenwasserstoff II wurde auch aus XXIX durch Reduktion mit Zn-Amalgam und HCl nach CLEMMENSEN erhalten. Er zeigte praktisch denselben Smp. wie der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff³⁾⁴⁾⁵⁾, doch gab die Mischprobe eine deutliche Depression. Die UV.-Absorptionsspektren (vgl. Fig. 5) waren sehr ähnlich, aber doch etwas verschieden, insbesondere waren alle Maxima bei II um etwa $1\text{--}2\ m\mu$ kurzwelliger als im JACOBS'schen Kohlenwasserstoff. Das IR.-Spektrum von II ist in Fig. 17 wiedergegeben.

³³⁾ A. F. SHEPARD, N. R. WINSLOW & J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2083 (1930).

³⁴⁾ R. A. FRIEDEL & M. ORCHIN, UV.-Absorption Spectra of Aromatic Compounds, John Wiley & Sons, Inc.; New York 1951.

³⁵⁾ Er wurde dementsprechend leichter in reiner Form erhalten, wenn das rohe Gemisch der mit LiAlH_4 aus XXX erhaltenen Reduktionsprodukte sofort mit Zn-Amalgam und HCl fertig reduziert und erst das Gemisch der Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich I und XXXIV) getrennt wurde.

Um vom Ester XXX zum Kohlenwasserstoff I zu gelangen, wurde XXX zunächst mit LiAlH_4 reduziert. Diese Reaktion verlief unerwarteterweise schlecht; sie lieferte Gemische, und die Resultate waren trotz anscheinend gleicher Bedingungen nicht immer reproduzierbar. Wir vermuten, dass die saure CH_2 -Gruppe Anlass zu Nebenreaktionen (evtl. Ringschluss) gibt. Durch Sublimation, Chromatographie und Kristallisation gelang es, zwei nahezu reine Präparate (MOS 71 und MOS 62) abzutrennen. Das erstere war bei 0,01 Torr und ca. 150° sublimierbar. Nach Analyse ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$) und IR.-Spektrum (Fig. 14) lag das 7-Isopropyl-8-hydroxymethyl-1,2-benzofluoren (XXXII) vor. Der zweite Stoff schmolz hoch, sublimierte bei 0,01 Torr erst bei ca. 260° und war ein Kohlenwasserstoff⁸⁵⁾, der vermutlich durch Verdoppelung der Molekel entstanden ist. Ob beispielsweise XXXIV vorliegt oder ob Verknüpfung an der CH_2 -Gruppe eingetreten ist, wurde nicht untersucht. Das UV.- (Fig. 5, Kurve IV) und das IR.-Spektrum (Fig. 15) waren mit einer solchen Annahme verträglich.



Es war zunächst beabsichtigt, das Carbinol XXXII ins entsprechende Chlorid oder Bromid überzuführen und dieses dann zum Kohlenwasserstoff I zu reduzieren; doch stiessen bereits die Versuche zur Bereitung des Chlorids auf Schwierigkeiten. Recht glatt gelang dagegen die direkte Reduktion von XXXII mit Zn-Amalgam und HCl in Eisessig unter den Bedingungen einer CLEMMENSEN-Reduktion. Es zeigte sich, dass für diesen Zweck XXXII gar nicht rein isoliert werden muss (was mit grossen Verlusten verbunden war), sondern dass das rohe Reduktionsprodukt geeignet war. Der nach gründlicher Reinigung erhaltene krist. Kohlenwasserstoff I zeigte im UV. ein mit dem des JACOBS'schen Kohlenwasserstoffes praktisch identisches Spektrum (vgl. Fig. 5 und Tab. 3). Hingegen war der Smp. merklich tiefer, und die Mischprobe gab eine zusätzliche Depression von $10\text{--}30^\circ$. Der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff besitzt somit weder Formel I noch II; auf Grund des UV.-Absorptionsspektrums vermuten wir aber, dass es sich doch um ein 7,8-Dialkyl-1,2-benzofluoren handelt.

Wie erwähnt, haben KORTE und Mitarb. den JACOBS'schen Kohlenwasserstoff auch durch Dehydrierung von Condurangogenin erhalten⁷⁾. Auf unsere Bitte stellte uns Herr Dr. KORTE ca. 4 mg dieses Stoffes leihweise zur Ver-

fügung³⁶). Das versetzte uns in die Lage, auch noch das IR.-Spektrum aufzunehmen. Nach erneuter Reinigung zeigte das Präparat den Smp. 150–151° und das in Fig. 5 (Kurve V) wiedergegebene UV.-Spektrum. Im IR.-Spektrum (Fig. 19) war in der 7,20–7,40-Region nur *eine* deutliche Bande (bei 7,26 μ in KBr bzw. bei 7,31 μ in CS₂) sichtbar, während sowohl I wie II das für die Isopropylgruppe typische, ungefähr gleich starke Dublett bei ca. 7,24 und 7,35 μ zeigte³⁷). Wir glauben daher, dass der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff

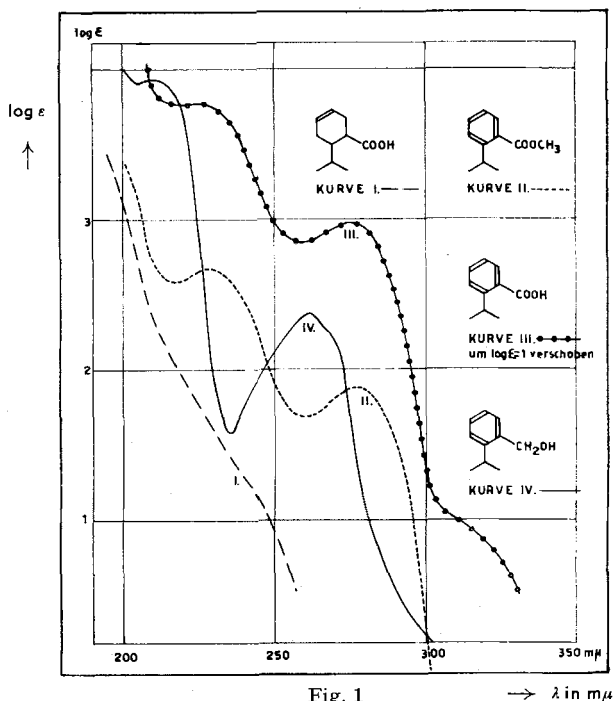


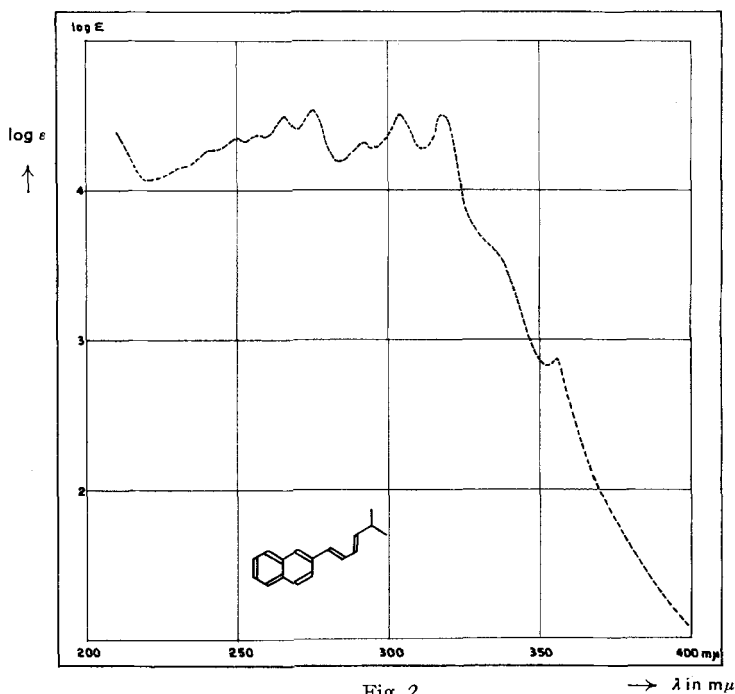
Fig. 1 $\rightarrow \lambda$ in $m\mu$
UV.-Absorptionsspektren in Alkohol³⁸)

- Kurve I = 2-Isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-benzoessäure (IX). Kein Maximum. Kurve ber. auf C₁₀H₁₆O₂ = 168,23.
 Kurve II = 2-Isopropyl-benzoessäure-methylester (XI). Maxima bei 229 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,68$) und bei 277 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,88$), ber. auf C₁₁H₁₄O₂ = 178,22.
 Kurve III (um $\log \epsilon = 1$ nach oben verschoben) = 2-Isopropyl-benzoessäure (XII). Maxima bei 225 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,77$) und bei 277 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,98$), ber. auf C₁₀H₁₂O₂ = 164,20.
 Kurve IV = 2-Isopropylbenzylalkohol (XIII). Maxima bei ca. 210 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,93$) und bei 261 $m\mu$ ($\log \epsilon = 2,39$), ber. auf C₁₀H₁₄O = 150,21.

³⁶) Wir möchten Herrn Doz. Dr. F. KORTE, Bonn, auch hier für die Überlassung dieses wertvollen Materials bestens danken.

³⁷) Das für die Isopropylgruppe sonst auch noch charakteristische Gebiet von 8,50–8,77 μ (sowie bei 12,5 μ) lässt sich hier wegen der vielen Aromatbanden kaum für eine Entscheidung heranziehen.

³⁸) Aufgenommen von Herrn Dr. P. ZOLLER in einem Unicam-SP-500-Spektrophotometer.



UV.-Absorptionsspektrum von 1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexadien-(1,3) (XIX) in Alkohol³⁸⁾

Maxima $m\mu$	250	257,5	266	275,5	292,5	304	318,5
bei $\log \epsilon$	4,35	4,37	4,50	4,53	4,31	4,51	4,51

gar keine Isopropylgruppe enthält. Das UV.-Spektrum dieses Stoffes spricht aber stark dafür, dass ein 7,8-Dialkyl-1,2-benzofluoren vorliegt. Dasselbe gilt vom IR.-Spektrum (Fig. 19). Es ist darin insbesondere zwischen 11,1 und 11,63 μ , genau wie bei I (Fig. 16), *keine* Bande sichtbar, während II (Fig. 17) bei 11,48 μ eine sehr deutliche Bande zeigt, die von der einzelnen aromatischen CH-Gruppe in 8-Stellung herrührt. Ferner zeigen die hier beschriebenen Stoffe im IR. noch schwache bis mittelstarke Banden bei ca. 7,92, 8,36, 8,56, 8,90, 9,46, 9,80, (10,48), 10,62, 10,90 und 11,70 μ (jeweils \pm ca. 0,10 μ). Sie sind in den Figuren als Banden von substit. Aromaten bezeichnet, wobei auf Versuche für eine besondere Zuordnung verzichtet wurde. (Die 8,56-Bande dürfte noch einen Anteil von der Isopropylgruppe enthalten.) Im 7-Mono-alkyl-Derivat II (Fig. 17) findet sich zum Unterschied von I bei 7,90 μ und 7,96 μ ein Dublett und die 8,90 μ -Bande ist nach 8,80 μ verschoben. Der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff (Fig. 19) zeigt alle diese genannten Banden, auch die relative Intensität ist sehr ähnlich wie bei I (Fig. 16), und die 7,92 μ - und 8,90 μ -Banden sind praktisch an gleicher Stelle (wie bei I). Alles dies spricht stark dafür, dass der JACOBS'sche Kohlenwasserstoff ebenfalls ein 7,8-Dialkyl-1,2-benzofluoren darstellt. Wir vermuten daher, dass es sich um ein 7-Äthyl-8-methyl-1,2-benzo-

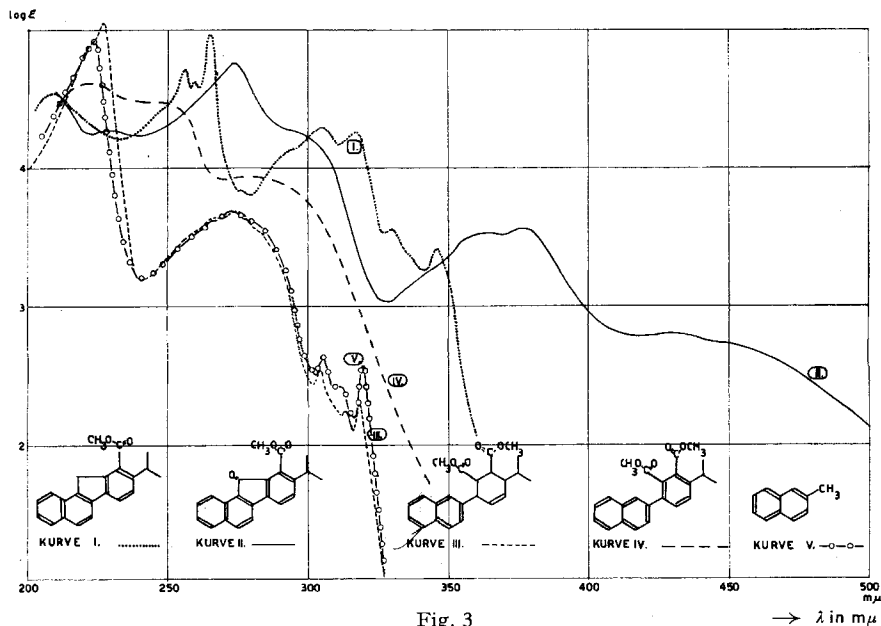


Fig. 3

UV.-Absorptionsspektren in Alkohol³⁸⁾

Kurve I = 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX), Smp. 107°

Maxima $m\mu$	209	256	260	265	304	317	330	346
bei $\log \epsilon$	4,54	4,72	4,60	4,97	4,28	4,24	3,54	3,41

ber. auf $C_{22}H_{20}O_2 = 316,38$

Kurve II = 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXVII), Smp. 222°

Maxima $m\mu$	274	365	377	430	ber. auf $C_{22}H_{18}O_3 =$			
bei $\log \epsilon$	4,76	3,52	3,56	2,79	330,37			

Kurve III = 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phtalsäure-dimethylester (XXVI), Smp. 113°

Maxima $m\mu$	227	275	304	313	318	ber. auf $C_{23}H_{20}O_4 =$		
bei $\log \epsilon$	5,04	3,67	2,53	2,24	2,29	366,44		

Kurve IV = 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäure-dimethylester (XXV), Smp. 123°Maxima bei 224 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,60$) und bei 282 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,98$), ber. auf $C_{23}H_{22}O_4 = 362,41$ Kurve V = β -Methylnaphtalin³⁹⁾

Maxima $m\mu$	224	268	274	305	312	319	ber. auf $C_{11}H_{10} =$	
bei $\log \epsilon$	4,38	3,65	3,72	2,66	2,48	2,65	142,17	

³⁹⁾ Vgl. Diss. P. ZOLLER, Basel 1952.

fluoren handelt. Das UV.- und das IR.-Spektrum wären damit im Einklang. Über die Synthese dieses Stoffes wird in der folgenden Mitteilung berichtet.

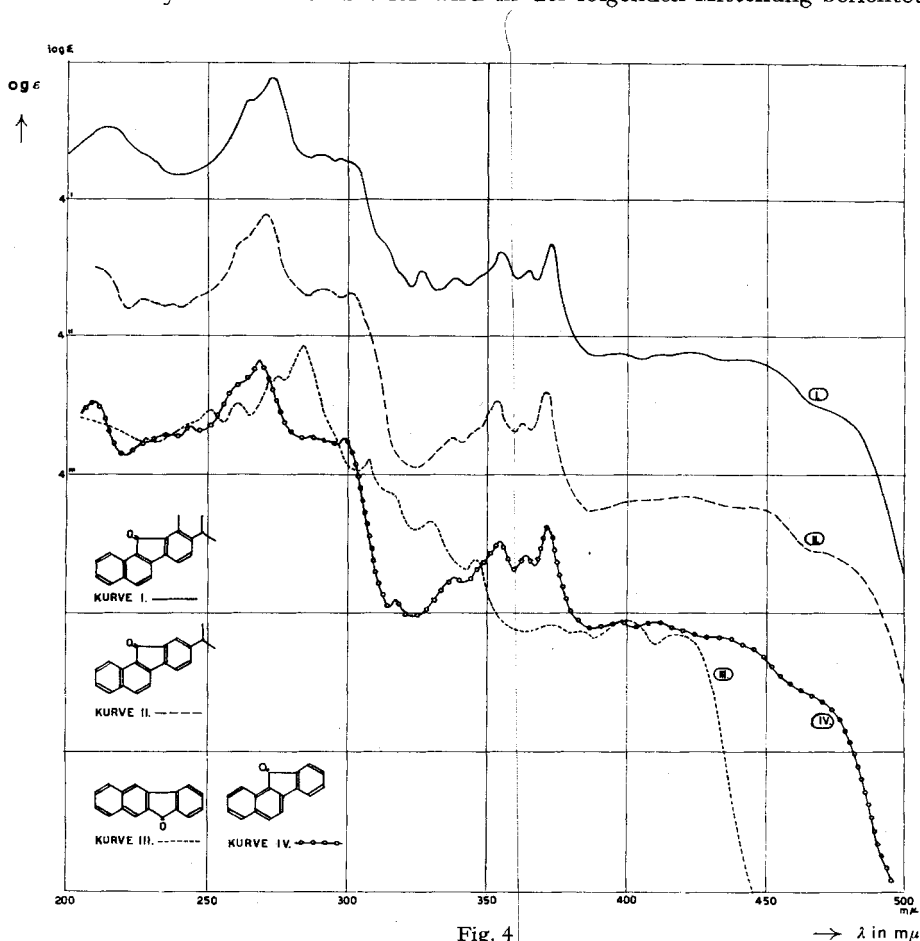


Fig. 4

UV.-Absorptionsspektren in Cyclohexan⁹⁸⁾
 Genaue Lage der Maxima vgl. Tab. 2

Tabelle 2. Genaue Lage der Maxima in Fig. 4

Kurve I: 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorenon (XXXIII), Smp. 128°. Ber. auf C₂₁H₁₈O = 286,36

Maxima mμ	214			265	273	290	297			326	338	355	365	373	396	422
bei log ε	4,52			4,71	4,88	4,32	4,30			3,48	3,42	3,62	3,50	3,68	2,88	2,90

Kurve II: 7-Isopropyl-1,2-benzofluorenon (XXIX), Smp. 122°. Ber. auf C₂₀H₁₆O = 272,33. Gegenüber I um log ε = 1 nach unten verschoben

Maxima mμ		227	238		271	291	301				337	353	362	371		420
bei log ε		4,26	4,22		4,87	4,33	4,31				3,28	3,53	3,38	3,60		2,91

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Kurve III: 2,3-Benzofluorenon (XXXVI), Smp. 151–154°. Ber. auf $C_{17}H_{10}O = 230,19$. Gegenüber I um $\log \epsilon = 2$ nach unten verschoben

Maxima $m\mu$		228		251	261	272	275	284	308	330	346			373	400	418
bei $\log \epsilon$		4,26		4,46	4,51	4,07	4,70	4,93	4,12	3,67	3,40			2,91	2,95	2,85

Kurve IV: 1,2-Benzofluorenon (XXXV), Smp. 133°. Ber. auf $C_{17}H_{10}O = 230,19$. Gegenüber I um $\log \epsilon = 2$ nach unten verschoben

Maxima $m\mu$	209		236	244	269	287	299	317		328	338	354	364	372	397	410
bei $\log \epsilon$	4,50		4,38	4,32	4,80	4,26	4,23	3,08		3,24	3,24	3,51	3,39	3,60	2,92	2,91

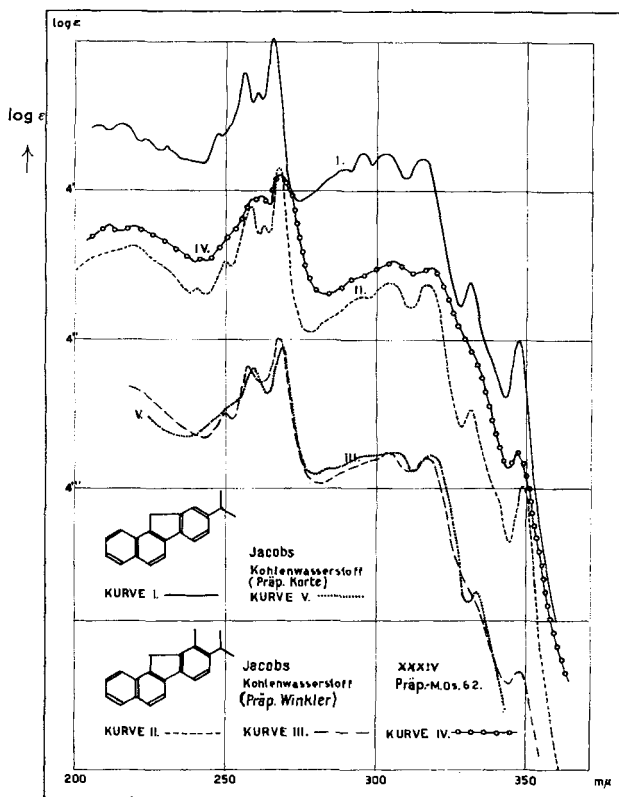


Fig. 5

→ λ in $m\mu$ UV.-Absorptionsspektren in Cyclohexan³⁸⁾

Genauere Lage der Maxima vgl. Tab. 3

Schliesslich wurde der Kohlenwasserstoff I auch noch mit CrO_3 zum Fluorenonderivat XXXIII oxydiert. Sein UV.-Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 4) zeigt erneut, dass ein 1,2-Benzofluorenon-Derivat vorliegt. Das IR.-Spektrum ist aus Fig. 21 ersichtlich.

Der eine von uns (Ch. T.) dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die gewährte Unterstützung.

Tabelle 3. *Genauere Lage der Maxima in Fig. 5*

Kurve I: 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren (II), Smp. 154°. Ber. auf $C_{20}H_{18} = 258,35$

Maxima $m\mu$	208	215		223	231		248	256	261	266	290	296	303	316	331	348
bei $\log \epsilon$	4,43	4,45		4,34	4,30		4,38	4,78	4,65	5,03	4,15	4,25	4,25	4,22	3,39	3,00

Kurve II: 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluoren (I), Smp. 136°. Ber. auf $C_{21}H_{20} = 272,31$. Gegenüber I um $\log \epsilon = 1$ nach unten versetzt

Maxima $m\mu$			219			240	249	258	262	268		296	304	316	331	348
bei $\log \epsilon$			4,53			4,23	4,42	4,79	4,66	5,14		4,18	4,27	4,27	3,40	2,92

Kurve III: JACOBS-Kohlenwasserstoff, Präparat von WINKLER et al.⁵⁾ aus *Dregea volubilis*, Smp. 148–150°, ber. auf $C_{21}H_{20} = 272,31$ ^{40) 41)}. Gegenüber I um $\log \epsilon = 2$ nach unten versetzt

Maxima $m\mu$						250	258		268			304	317		348
bei $\log \epsilon$						4,51	4,83		5,02			4,26	4,23		2,82

Kurve IV: Dimerer Kohlenwasserstoff (XXXIV), Präp. MOS 62, Smp. 271–273°. Ber. auf $C_{42}H_{38} = 542,73$

Maxima $m\mu$						242		260	262	268			306	319		348
bei $\log \epsilon$						4,54		4,95	4,96	5,12			4,50	4,47		3,25

Kurve V: JACOBS-Kohlenwasserstoff, Präparat von F. KORTE (bezeichnet RIPPFAHN I) aus Condurangogenin, frisch gereinigt, Smp. 151–152°. Ber. auf $C_{21}H_{20} = 272,31$ ⁴⁰⁾. Gegenüber I um $\log \epsilon = 2$ nach unten versetzt

Maxima $m\mu$							258		267			304	316	332	348
bei $\log \epsilon$							4,78		4,94			4,24	4,22	3,32	2,68

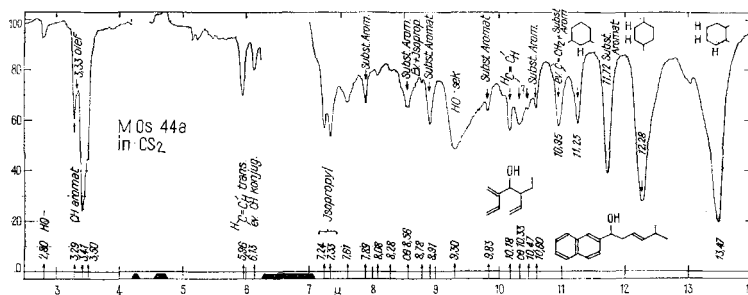


Fig. 6

IR-Spektrum von rohem 1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexen-(3)-ol-(1) (XVIII)
 Amorph (enthält vermutlich etwas XVIII a und XIX), in CS_2 ⁴²⁾,
 $c = 0,15$ Mol/l, $d = 0,206$ mm

⁴⁰⁾ Auf die Formel $C_{20}H_{18} = 258,35$ berechnet würden sich die $\log \epsilon$ -Werte um 0,02 Einheiten erniedrigen.

⁴¹⁾ Dieses Präparat wurde im BECKMAN-Quartz-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen.

⁴²⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. P. ZOLLER in einem PERKIN-ELMER-double-beam-Spektrophotometer Modell 21, mit NaCl-Prisma.

Experimenteller Teil

Alle Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert. Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° etwa $\pm 2^\circ$, darüber etwa $\pm 3^\circ$. Es werden die folgenden Abkürzungen benützt: Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, AcOH = Eisessig, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Me = Methanol, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, W = Wasser.

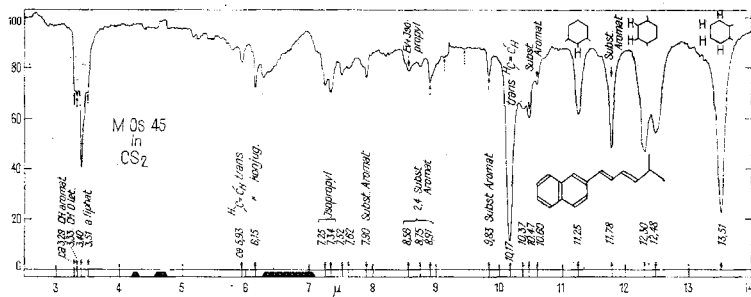


Fig. 7

IR.-Spektrum von 1-(β-Naphthyl-5-methyl-hexadien-(1,3)) (XIX)
Smp. $76-82^\circ$, in CS_2 ⁴²⁾, c = 0,155 Mol/l, d = 0,206 mm

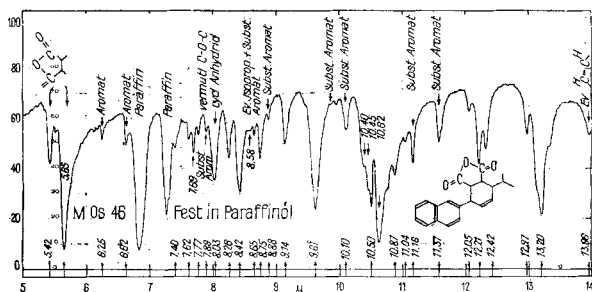


Fig. 8

IR.-Spektrum von 3-(β-Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (XXII)
Smp. 245° , fest in Paraffinöl⁴²⁾, d = ca. 0,02 mm

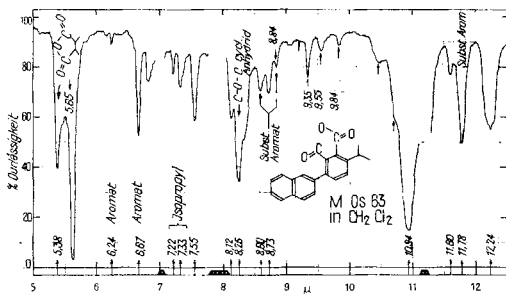


Fig. 9

IR.-Spektrum von 3-(β-Naphthyl)-6-isopropyl-phthalsäure-anhydrid (XXI)
Smp. 161° in CH_2Cl_2 ⁴²⁾, c = 0,081 Mol/l, d = 0,2 mm

Nitrierung von Isopropylbenzol. 430 g Isopropylbenzol (III) wurden nach STERLING & BOBERT¹³⁾ nitriert. Nach mehrmaliger Fraktionierung bei 12 Torr wurden erhalten: 82 g o-Nitrocumol (V) vom Sdp. 108–114°, 297 g p-Nitrocumol (IV) vom Sdp. 121–125° und 94 g 2,4-Dinitrocumol vom Sdp. 166–169°.

2-Isopropylanilin (VI). 50,5 g o-Nitrocumol vom Sdp. 108–114° bei 12 Torr wurden mit 5 g frisch vorbereitetem RANEY-Nickel in 100 ml Feinsprit hydriert. Es trat Selbsterwärmung auf ca. 35° ein, und nach 5 Std. war die Gasaufnahme (20 l, ber. 20,2 l H₂) beendet. Nach Filtration wurde in 300 ml Ae aufgenommen und erschöpfend mit verd. HCl ausgezogen.

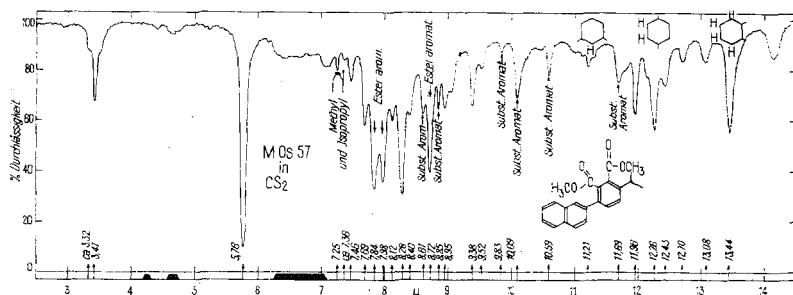


Fig. 10

IR.-Spektrum von 3-(β-Naphtyl)-6-isopropyl-phthalsäure-dimethylester (XXV)
Smp. 121–123° in CS₂⁴²⁾, c = 0,057 Mol/l, d = 0,2 mm

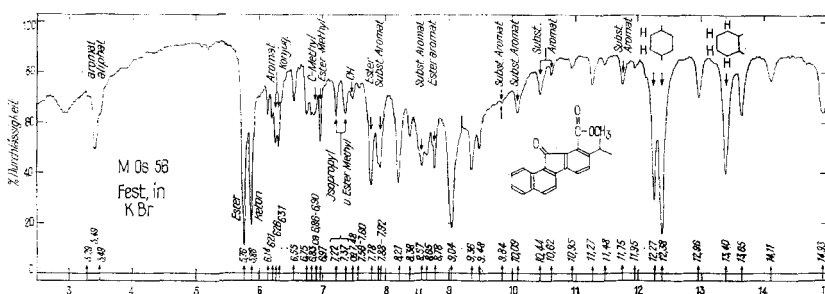


Fig. 11

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXVII)
Smp. 222°, fest in KBr (0,75 mg = 2,24 · 10⁻⁶ Mol in 360 mg KBr, vibriert)⁴²⁾

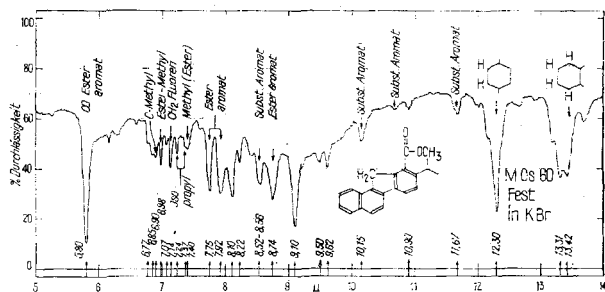


Fig. 12

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX)
Smp. 107° in KBr (0,8 mg = 2,52 · 10⁻⁶ Mol, fest in 290 mg KBr, vibriert)⁴²⁾

Die HCl-Lösungen wurden mit fester Soda alkaliert und mit Ae ausgeschüttelt. Die über NaOH getrockneten Lösungen wurden eingedampft. Destillation gab 38 g (92%) farbloses Öl, Sdp. 101–102°/15 Torr. Das Oxalat⁴³⁾ zeigte Smp. 156–157°⁴³⁾.

Das analog aus p-Nitrocumol erhaltene 4-Isopropylanilin (Sdp. 103–106°/15 Torr) gab ein bei 170–170,5° schmelzendes Oxalat⁴³⁾.

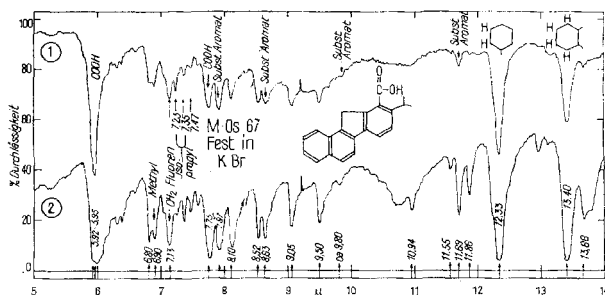


Fig. 13

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure (XXXI)

Smp. 270° in KBr (0,95 mg = $3,13 \cdot 10^{-6}$ Mol, fest in 300 mg KBr, vibriert, sowie 1,42 mg analog in 320 mg KBr)⁴²⁾

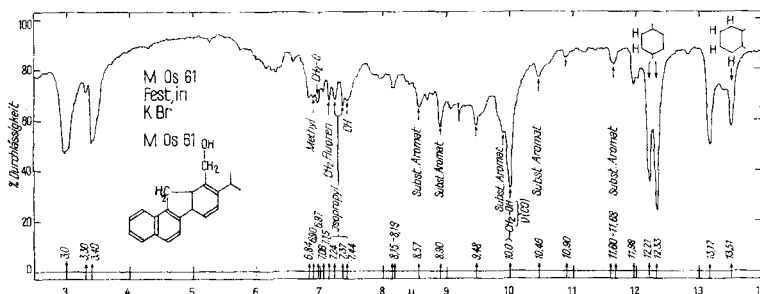


Fig. 14

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-8-hydroxymethyl-1,2-benzofluoren (XXXII)

Smp. 203° in KBr (0,75 mg = $2,61 \cdot 10^{-6}$ Mol in 285 mg KBr, vibriert)⁴²⁾

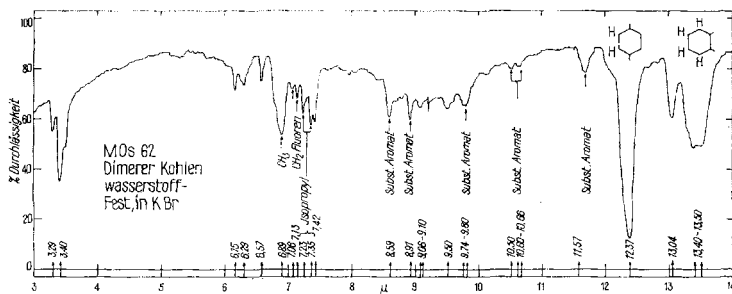


Fig. 15

IR.-Spektrum von dimerem Kohlenwasserstoff XXXIV (Präp. MOS 62)

Smp. 271°, fest in KBr, vibriert⁴²⁾

⁴³⁾ STERLING & BOGERT¹³⁾ gaben für diese zwei Oxalate gerade die umgekehrten Smp. an (170° für die o- und 157° für die p-Verbindung). Wir vermuten, dass ein Irrtum vorliegt.

2-Isopropylbenzonnitril (VII)⁴⁴. 30 g 2-Isopropylanilin (VI) (obiges Präparat, entspr. Oxalat, Smp. 156°) wurden in 70 ml W bei 0° mit einer Lösung von 24 g NaNO₂ in 42 ml W diazotiert. Diese Diazoniumsalzlösung wurde unter Rühren in eine auf 60° vorgewärmte Lösung von 35 g Cu₂(CN)₂ und 72 g KCN in 150 ml W einlaufen gelassen. Dann wurde mit

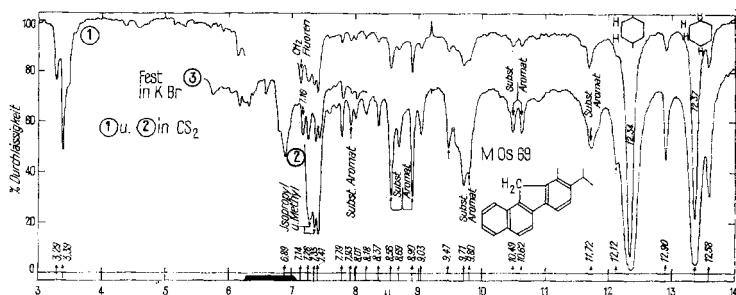


Fig. 16

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluoren (I)

Smp. 136°. 1 und 2 in CS₂, c = 0,105 Mol/l, d = 0,2 und 1 mm. Kurve 3 = fest in KBr, vibriert⁴²)

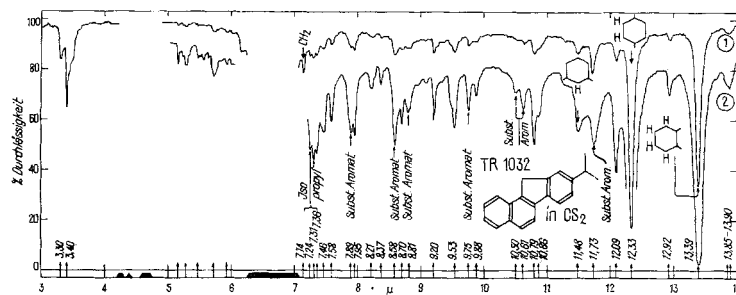


Fig. 17

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren (II)

Smp. 154° in CS₂. c = 0,063 Mol/l, d = 0,2 mm und 1 mm⁴²)

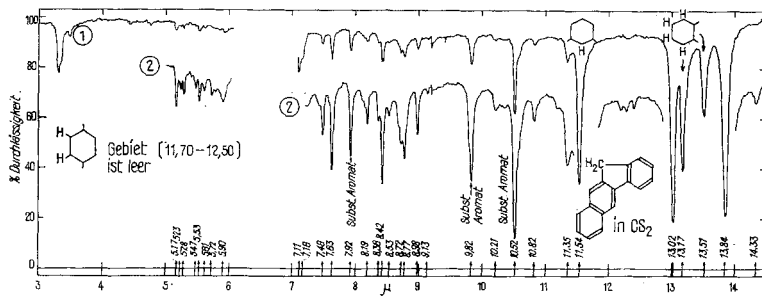


Fig. 18

IR.-Spektrum von 2,3-Benzofluoren

Smp. 214°, in CS₂, c = 0,087 Mol/l, d = 0,2 und 1 mm⁴²)

⁴⁴) Bereitet nach der Vorschrift für die Herstellung von Benzonnitril aus Anilin, vgl. A. I. VOGEL, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, p. 608 (3rd Edit., London 1956).

W-Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit Ae ausgeschüttelt. Die Auszüge gaben beim Eindampfen rotbraunes rohes Nitril (VII). Destillation gab 16 g (39%) fast farbloses Produkt, Sdp. 105–107°/16 Torr.

2-Isopropylbenzoesäure (XII) aus VII. 16 g 2-Isopropylbenzonitril wurden mit 80 g 100-proz. H_3PO_4 unter starkem Rühren 4 Std. auf 160–170° erhitzt¹⁵). Dann wurde mit viel W versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mehrmals mit wässriger Sodalösung und W gewaschen, getrocknet und eingedampft und gaben 6,2 g neutrale

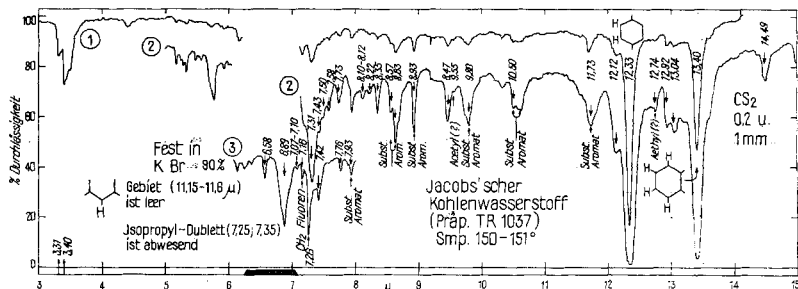


Fig. 19

IR.-Spektrum von JACOBS-Kohlenwasserstoff^{3) 4) 5)}, Smp. 151°

Kurven 1 und 2 in CS_2 , $c = 0,016$ Mol/l, $d = 0,2$ und 1 mm. Kurve 3 fest in KBr, vibriert⁴²⁾

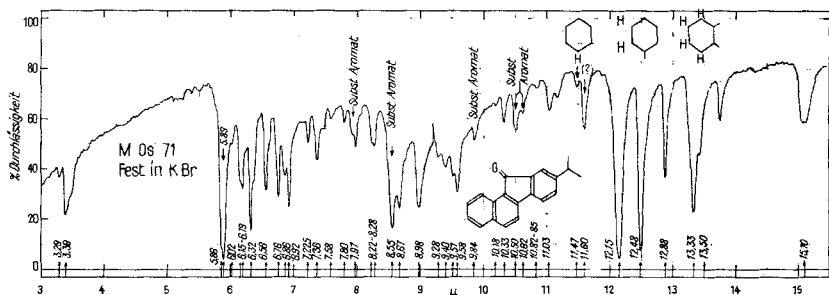


Fig. 20

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-1,2-benzofluorenon (XXIX)

Smp. 122°, in KBr (0,7 mg in 320 mg KBr, vibriert)⁴²⁾

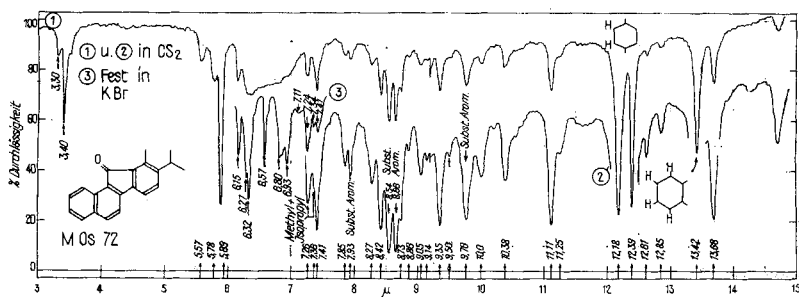


Fig. 21

IR.-Spektrum von 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorenon (XXXIII)

Smp. 128°. Kurve 1 und 2 in CS_2 , 0,073 Mol/l, $d = 0,2$ und 1,0 mm. Kurve 3 fest in KBr, vibriert⁴²⁾

Anteile, die zu einer neuen Hydrolyse dienten. Die Sodauszüge lieferten nach Ansäuern und Ausschütteln mit Be 7,7 g rohe Säure, Sdp. 150–157°/11 Torr. Kristallisation aus Pn bei –15°, dann aus Me-W gab farblose Nadeln, Smp. 62–64°. Zur Analyse wurde bei 12 Torr und 70° kurz geschmolzen.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,19 H 7,26%

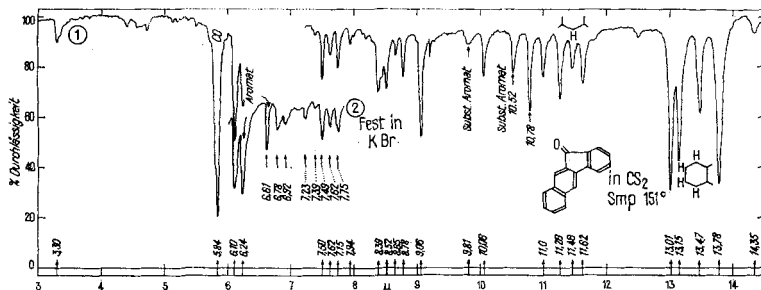


Fig. 22

IR.-Spektrum von 2,3-Benzofluorenon (XXXVI), Smp. 151–154°

Kurve 1 in CS_2 , $c = 0,08$ Mol/l, $d = 0,2$ mm. Kurve 2 fest in KBr, vibriert⁴²⁾

2-Isopropylbenzoesäureamid. 150 mg 2-Isopropylbenzoesäure wurden mit 0,5 mg $SOCl_2$ 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das überschüssige $SOCl_2$ im Vakuum entfernt, das verbleibende Säurechlorid in abs. Ae gelöst und in 1 ml konz. NH_3 eingetragen. Nach Abdampfen des Ae wurden die rohen Kristalle abfiltriert und mit W gewaschen. Kristalle aus Alk, Smp. 125°. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 50° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{10}H_{13}ON$ Ber. C 73,59 H 8,03 N 8,58%
(163,21) Gef. „ 73,48 „ 7,85 „ 8,75%

2-Isopropylbenzoesäureanilid. 150 mg 2-Isopropylbenzoesäure wurden wie oben in das Chlorid übergeführt. Dieses wurde in abs. Ae in 0,5 ml frisch dest. Anilin (mit abs. Ae verdünnt) eingetragen. Dann wurde mit HCl, NaOH und W gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Alk-W farblose Kristalle, Smp. 136°. Trocknung zur Analyse wie oben.

$C_{16}H_{17}ON$ Ber. C 80,30 H 7,16 N 5,85%
(239,30) Gef. „ 80,47 „ 7,08 „ 6,01%

Genau gleich wurden die zwei Derivate der p-Säure bereitet, Smp. und Misch-Smp. vgl. Tab. 1.

2-Isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-benzoesäure (IX). 36 g 3-Isopropylacrylsäure (VIII) vom Sdp. 110–112°/14 Torr⁴⁵⁾ wurden in 3 Einschlussrohre verteilt. In jedes Rohr wurde eine dünnwandige Ampulle mit 3,7 g frisch destilliertem Butadien⁴⁶⁾ gegeben. Dann wurden die Rohre vereinigt, im Vakuum zugeschmolzen und die Butadienampullen durch Schütteln zertrümmert. Die so gefüllten Rohre wurden 18 Std. auf 170° erhitzt. Dann wurde der vereinigte Inhalt (ca. 1 g unverbrauchtes Butadien entwich) bei 12 Torr destilliert. Erhalten wurden 32 g Gemisch von Isopropylacrylsäure und dimerem Butadien (Sdp. 105 bis 114°) und 11,5 g rohe 2-Isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-benzoesäure (Sdp. ca. 150–160°). Letztere gab aus Pn bei –15° dünne farblose Prismen, Smp. 72–73°. Zur Analyse bei 12 Torr kurz geschmolzen.

$C_{10}H_{16}O_2$ (161,23) Ber. C 71,39 H 5,59% Gef. C 71,14 H 5,34%

⁴⁵⁾ 112 g Malonsäure, in 200 ml abs. Py mit 85 g (1,18 Mol) Isobutanol 12 Tage bei 20° unter gelegentlichem Schütteln stehengelassen, dann 3 Std. auf 100° erhitzt, gaben 90 g dest. Säure. Vgl. O. DOEBNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 1136 (1902); K. v. AUWERS, Liebigs Ann. Chem. **432**, 46 (1923).

⁴⁶⁾ Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, auch hier für die freundliche Überlassung des Butadiens.

2-Isopropyl-1, 2, 3, 6-tetrahydro-benzoessäure-methylester (X). 2 g 2-Isopropyl-1, 2, 3, 6-tetrahydro-benzoessäure (IX) wurden mit ätherischer CH_2N_2 -Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und 15 Min. bei 20° stehengelassen. Waschen mit verd. HCl, Soda-lösung und W, Trocknen über Na_2SO_4 , Eindampfen und Destillation gab 1,9 g farbloses Öl, Sdp. $96-97^\circ/11$ Torr, $n_D^{25} = 1,4596$, $d_4^{25} = 0,9726$.

Roher 2-Isopropylbenzoessäure-methylester (XI) aus X. 1,9 g 2-Isopropyl-1, 2, 3, 6-tetrahydro-benzoessäure-methylester (X) wurden mit 0,8 g 10-proz. Pd-Kohle in einem entspr. kleinen Rundkolben mit langen Aufstiegsrohr (das als Rückflusskühler diente) 19 Std. im Metallbad ($300-330^\circ$) zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Ae verdünnt, filtriert und das Filtrat eingedampft und im Vakuum destilliert, 1,6 g farbloses Öl, Sdp. $94-101^\circ/13$ Torr, $n_D^{25} = 1,4860$. Da die reine aromatische Verbindung XI $n_D^{25} = 1,5050$ zeigt, entspricht obiger Brechungsindex einem Gehalt von ca. 60%, wenn der Rest unveränderten Tetrahydroester X darstellt.

2-Isopropylbenzoessäure (XII) aus obigem rohem Methylester XI. Der rohe, ohne Reinigung aus X bereitete Methylester XI wurde nach TREFFERS & HAMMET¹⁷⁾ mit konz. H_2SO_4 bei 20° verseift. Es scheint, dass der aromatische Ester dabei schneller verseift wird als die alicyclischen Anteile. Die erhaltene Säure gab aus Pn bei -15° sowie aus Me-W Kristalle vom Smp. $63-64^\circ$. Nach Mischprobe und UV.-Spektrum identisch mit dem aus Cumol erhaltenen Material.

Reiner 2-Isopropylbenzoessäure-methylester (XI). Aus krist. Säure XII mit CH_2N_2 , Sdp. $102-104^\circ/11$ Torr, $n_D^{25} = 1,5050$, $d_4^{25} = 0,9744$.

2-Isopropylbenzylalkohol (XIII). 6 g reiner 2-Isopropylbenzoessäure-methylester (XI) in 60 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter Rühren langsam zu 2 g LiAlH_4 in 80 ml Tetrahydrofuran laufen gelassen (Selbsterwärmung). Dann wurde noch 2 Std. unter Rückfluss gekocht, auf 50 ml eingengt, mit 50 ml ges. SEIGNETTE-Salzlösung versetzt und 1 Std. geschüttelt. Dann wurde mit Ae ausgeschüttelt, mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (5,5 g) gab bei der Destillation 4,6 g (87%) farbloses Öl, Sdp. $115-116^\circ/11$ Torr, $n_D^{25} = 1,5234$, $d_4^{25} = 0,9878$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150,21) Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 80,12 H 9,46%

3,5-Dinitrobenzoessäureester von XIII. 100 mg 2-Isopropylbenzylalkohol (XIII) und 100 mg 3,5-Dinitrobenzoessäurechlorid wurden in 0,5 ml abs. Pyridin 20 Min. auf 100° erhitzt. Dann wurden 3 ml 5-proz. NaHCO_3 -Lösung zugegeben, auf 0° abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle mit NaHCO_3 -Lösung und W gewaschen. Aus Alk 90 mg feine hellgelbe Nadeln, Smp. 83° . Trocknung zur Analyse 2 Std. bei 0,01 Torr und 60° über P_2O_5 .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ Ber. C 59,30 H 4,68 N 8,14%
(344,32) Gef. „ 59,53 „ 4,53 „ 8,19%

2-Isopropylbenzylchlorid (XIV). 8 g 2-Isopropylbenzylalkohol (XIII) in 25 ml abs. Pe wurden mit trockenem HCl-Gas gesättigt (2 Std.), wobei sich W abschied²⁰⁾. Dann wurde verschlossen 16 Std. stehengelassen. Die abgetrennte Pe-Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Destillation gab 8 g (90%) farbloses Öl, Sdp. $93-94^\circ/12$ Torr, $n_D^{25} = 1,5240$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ Ber. C 71,21 H 7,77 Cl 21,02%
(168,66) Gef. „ 71,69 „ 8,08 „ 20,91%

Versuch zur Bereitung von 2-Methyl-3-isopropyl-benzylalkohol (XV). 1 g 2-Isopropylbenzylchlorid (XIV) wurden genau wie beim Methylderivat beschrieben²⁰⁾ mit 0,3 g Mg und anschließend mit 0,3 g scharf getrocknetem Trioxymethylen umgesetzt. Erhalten wurden 0,94 g Neutralprodukt als hellgelbes Öl. – Zur Konstitutionsermittlung wurde dieses in Eisessig mit 52 ml 2-proz. CrO_3 -Eisessig-Lösung (entspr. 104 mg CrO_3) versetzt und 30 Std. bei 20° stehengelassen. Die Aufarbeitung lieferte 0,5 g neutrale Anteile und 0,32 g rohe Säure. Letztere gab aus Pe bei -15° 180 mg Kristalle, Smp. $61-64^\circ$; Misch-Smp. mit 2-Isopropylbenzoessäure ohne Depression. Auch das daraus bereitete Anilid, Smp. $138-139^\circ$, war mit dem authentischen Anilid der 2-Isopropylbenzoessäure nach Mischprobe identisch.

1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexen-(3)-ol-(1) (XVIII). 2,5 g aktivierte Mg-Späne wurden mit abs. Ae bedeckt, mit einem kleinen Jodkristall und einigen Tropfen 1-Brom-4-methyl-penten-(2) (XVII)⁴⁷ versetzt. Sobald Entfärbung eingetreten war, wurde ein Gemisch²⁶) von 13 g β -Naphthaldehyd (XVI)⁴⁸ und 13,5 g 1-Brom-4-methyl-penten-(2) (XVI) in 200 ml abs. Ae innerhalb 1 Std. zugetropft, wobei die Mischung durch Selbsterwärmung ständig unter Rückfluss kochte. Anschliessend wurde noch 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Zerlegen mit Eis und verd. H_2SO_4 , Waschen mit W, Sodalösung und W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen gab 21,4 g gelbliches Öl. Destillation bei 0,1 Torr gab 1 g Vorlauf (β -Naphthaldehyd, Sdp. 60–80°) und 15,3 g Hauptprodukt XVIII als dickes Öl, Sdp. 110–125°, $n_D^{25} = 1,5780$. IR.-Spektrum Fig. 6. Es wurde ohne weitere Reinigung für die nächste Reaktion verwendet.

1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexadien-(1,3) (XIX). 15 g 1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexen-(3)-ol-(1) (XVIII) wurden in 30 ml Pn gelöst, mit 0,3 g Hydrochinon und 450 ml 70-proz. H_2SO_4 versetzt und 12 Std. in CO_2 -Atmosphäre geschüttelt. In den ersten Min. trat orange Färbung auf, die nach einigen Std. verschwand. Nach Zusatz von Eis wurde abgetrennt und die wässrige Schicht nochmals mit Pn ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit W, Sodalösung und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der leicht gelbliche Rückstand (9,2 g) gab aus Me 4,28 g Kristalle, Smp. 76–82°. Nach nochmaligem Umkristallisieren Smp. 81–86°. Zur Analyse 3 Std. bei 20° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet. UV.- und IR.-Spektrum vgl. Fig. 2 und Fig. 7.

$C_{17}H_{18}$ (222,34) Ber. C 91,84 H 8,16% Gef. C 91,52 H 8,50%

Die vereinigten Mutterlaugenrückstände wurden bei 0,05 Torr destilliert und gaben 4,33 g Destillat, Sdp. 117–121°, das beim Erkalten kristallin erstarrte und gut für die nächste Reaktion brauchbar war.

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (XXII). 2 g 1-(β -Naphthyl)-5-methyl-hexadien (XIX), 0,05 g Hydrochinon und 0,9 g Maleinsäure-anhydrid (XX) wurden innerhalb 5 Min. auf 100° erhitzt und anschliessend noch 2 Std. auf dieser Temp. gehalten. Im ersten Moment trat orange Färbung auf, nach 15 Min. war fast alles erstarrt. Nach der angegebenen Zeit wurde abgekühlt, mit viel Ae verrieben, abgenutscht und mehrmals mit Ae gewaschen. Erhalten wurden 1,9 g (66%) farblose Kristalle, Smp. 245–246°, die ohne weitere Reinigung zur Analyse 2 Std. bei 70° und 0,01 Torr über P_2O_5 getrocknet wurden. IR.-Spektrum vgl. Fig. 8. Das Produkt war in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{21}H_{20}O_3$ (320,37) Ber. C 78,72 H 6,29% Gef. C 78,34 H 6,67%

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure-monomethylester (XXIII, evtl. Gemisch). 2,6 g 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäureanhydrid (XXII) vom Smp. 245° wurden mit 10 ml 10-proz. KOH-Lösung in Me erwärmt, bis alle Kristalle gelöst waren. Dann wurde mit 50 ml W versetzt, das Me im Vakuum entfernt und die wässrige Lösung mit Ae ausgeschüttelt, der jedoch keine wägbare Menge Material aufnahm. Die alkalische Lösung wurde mit HCl angesäuert, wobei ein weisser flockiger Niederschlag ausfiel. Es wurde mit Ae ausgeschüttelt. Die mit W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 2,7 g Rückstand. Aus Ae-Pn 1,46 g farblose Kristalle, Smp. 186–189°. Nach nochmaligem Umkristallisieren 188–189°. Zur Analyse 5 Std. bei 0,01 Torr und 70° über P_2O_5 getrocknet.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352,41) Ber. C 74,97 H 6,86% Gef. C 74,47 H 6,68%

Die Mutterlaugen wurden zur Bereitung des Dimethylesters verwendet.

⁴⁷) Sdp. 69–71° bei 63 Torr, bereitet nach BOUIS²³) aus 39 g 4-Methyl-penten-(2)-ol-(1), 8 g Pyridin und 40 g PBr_3 (Ausbeute 44 g). Das 4-Methyl-penten-(2)-ol wurde aus 70 g Isopropylacrylsäure (VIII) (siehe oben) durch einstündiges Kochen mit 30 g $LiAlH_4$ in 600 ml abs. Ae gewonnen. Sdp. 80–82°/50 Torr, $n_D^{20} = 1,4239$.

⁴⁸) Aus 300 g β -Methylnaphthalin mit 125 g SeO_2 ²²) bereitet. Erhalten 76 g rohes Destillat vom Sdp. 149–152°/13 Torr, das beim Abkühlen erstarrte und bei 60–61° schmolz. Es wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phtalsäure-dimethylester (XXVI). 105 mg von obigem Monomethylester XXIII wurden mit überschüssigem ätherischem CH_2N_2 methyliert. Das Rohprodukt (110 mg) gab aus Ae-Pe 80 mg farblose Nadeln, Smp. 113 bis 114°. Zur Analyse wurde bei 12 Torr und 120° kurz geschmolzen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4$	Ber. C 75,38	H 7,15	$-\text{OCH}_3$ 18,56%
(366,44)	Gef. „ 75,23	„ 7,14	„ 18,31%

UV.-Spektrum vgl. Fig. 3. Für präparative Zwecke wurde der Dimethylester aus dem rohen Monomethylester XXIII bereitet.

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäureanhydrid (XXI). 10 g 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XXII) vom Smp. 245° und 6 g 10-proz. Pd-Kohle wurden gut gemischt in einem Rundkolben mit angeschmolzenem, ca. 80 cm langem Aufstiegröhr im Metallbad langsam auf 300–310° erhitzt und 80 Min. bei dieser Temp. gehalten. Der entwickelte Wasserstoff wurde in einem Messzylinder (pneumatische Wanne) aufgefangen. Die Reaktion begann bei 290°. Nach 80 Min. waren 820 ml Gas abgespalten (ber. für totale Dehydrierung 1400 ml). Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mehrmals mit Chf ausgekocht. Das Filtrat gab beim Eindampfen 7 g grünliches Rohprodukt. Aus Ae 5,2 g rohe Kristalle, Smp. 146–200°. Mehrmaliges Umkristallisieren gab 4 g farblose Blättchen, Smp. 160–162°. Trocknung zur Analyse 3 Std. bei 0,01 Torr und 20° über P_2O_5 .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$	(316,34)	Ber. C 79,73	H 5,10%	Gef. C 79,91	H 5,36%
--	----------	--------------	---------	--------------	---------

IR.-Spektrum vgl. Fig. 9. Aus der Mutterlauge liessen sich nach Destillation bei 0,1 Torr noch weitere Kristalle gewinnen.

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäure-1-monomethylester und -2-monomethylester (XXIV a und b). 3,88 g 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäureanhydrid (XXI) vom Smp. 160–162° wurden in 200 ml Me suspendiert und mit trockenem HCl-Gas gesättigt, wobei die Kristalle langsam in Lösung gingen. Nachdem alles gelöst war, wurde noch 3 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (4 g) wurde in Chf-Ae gelöst und mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt. Waschen mit W, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen gab 0,5 g Ausgangsmaterial, Smp. 161–163°. Die vereinigten Sodalösungen wurden mit HCl angesäuert und mit Ae ausgeschüttelt. Die mit W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen (bei maximal 50°) 3,5 g krist. Rückstand.

Ester b). Aus Ae 1,4 g Ester b) in farblosen Prismen, Smp. 166–167° (unter Zersetzung und Übergang ins Anhydrid). Aus Be-Me Smp. 169–171° (Zers.). Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,01 Torr und 20° getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Ber. C 75,84	H 5,79	$-\text{OCH}_3$ 8,91%
(348,38)	Gef. „ 76,05	„ 6,01	„ 8,64%

Ester a). Die Mutterlauge des obigen Esters gaben noch 1,2 g Kristallgemisch, Smp. roh 100–115°. Dreimaliges Kristallisieren aus Ae-Pn lieferte 0,46 g krist. Ester a), Smp. 70–71° (Zers., wobei die Schmelze bei ca. 130–140° wieder erstarrte und erneut bei 163° schmolz; Misch-Smp. der wieder erstarrten Schmelze mit dem Anhydrid XXI ohne Depression.) Ester a) wurde zur Analyse 4 Std. bei 0,01 Torr und 20° getrocknet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$	Ber. C 75,84	H 5,79	$-\text{OCH}_3$ 8,91%
(348,38)	Gef. „ 75,94	„ 6,04	„ 9,39%

3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phtalsäure-dimethylester (XXV). – Aus Ester XXIVa. 430 mg Monomethylester XXIVa vom Smp. 70–71° wurden mit überschüssigem ätherischem Diazomethan behandelt. Waschen mit HCl und Soda gab 445 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pn 300 mg farblose Prismen, Smp. 123–124°.

Aus Ester XXIVb. Genau gleich bereitet, Smp. 123–124°. Misch-Smp. ebenso. UV.- und IR.-Spektrum vgl. Fig. 3 und Fig. 10.

Aus Dimethylester XXVI. 4,1 g 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-1,2,3,6-tetrahydro-phtalsäure-dimethylester (XXVI) vom Smp. 113° wurden mit 4 g 10-proz. Pd-Kohle wie bei XXI beschrieben behandelt (Metallbad aber nur 290–295°). Die Gasentwicklung

begann bei 250° und hörte nach 80 Min. praktisch auf, nachdem 210 ml (42% der ber. Menge) abgespalten waren. Extraktion mit Ae gab 3,37 g Rohprodukt. Aus Ae-Pe 1,8 g Nadeln, Smp. 112–118°. Nach zweimaligem Umkristallisieren Smp. 121–123°; Misch-Smp. mit obigen Präparaten ebenso. Zur Analyse wurde bei 12 Torr geschmolzen.

$C_{23}H_{22}O_4$	Ber. C 76,22	H 6,12	$-OCH_3$ 17,12%
(362,41)	Gef. „ 76,26	„ 5,91	„ 16,63%

7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXVII). 1,93 g 3-(β -Naphthyl)-6-isopropyl-phthalsäure-dimethylester (XXV) vom Smp. 123° wurden mit 56 g Polyphosphorsäure³¹) 1 Std. bei 20° energisch gerührt, bis die Masse homogen war. Dann wurde 1½ Std. auf 100° erhitzt, wobei sich das Gemisch verflüssigte und rot-orange färbte. Es wurde abgekühlt, mit 200 ml W versetzt und mit Chf ausgeschüttelt. Die Chf-Lösungen wurden mit W, dann mit verd. Sodalösung und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das rohe Neutralprodukt (1,7 g) gab aus Chf-Ae 1,4 g (65%) rot-orange Nadeln, Smp. 222–223°. Trocknung zur Analyse 2 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5 . UV.- und IR.-Spektrum siehe Fig. 3 und Fig. 11.

$C_{22}H_{18}O_3$ (330,37)	Ber. C 79,98	H 5,45%	Gef. C 79,65	H 5,45%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die gelborange gefärbten Sodauszüge und Waschwässer wurden mit HCl angesäuert, wobei ein oranger Niederschlag ausfiel. Er liess sich mit Ae ausschütteln. Die mit W gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ae-Lösung lieferte beim Eindampfen 120 mg rohe Säure XXVIII. Aus Chf-Ae 30 mg orange Körner, Smp. 254–256°. Methylierung einer Probe mit CH_2N_2 in Ae gab den obigen Methylester, Smp. 221–223°, Misch-Smp. ebenso.

7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure (XXVIII) aus XXVII. 500 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXVII) vom Smp. 221–223° wurden mit 2,2 g KOH in 22 ml Diäthylenglykol 25 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei eine völlig homogene, dunkelrote Lösung entstand. Nach Erkalten wurde mit 30 ml W verdünnt und mit Ae ausgeschüttelt, der aber praktisch nichts aufnahm. Die alkalische Phase wurde mit HCl angesäuert und der gelborange Niederschlag dreimal mit Ae ausgeschüttelt. Die mit W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben beim Eindampfen 560 mg rohe Säure. Aus Ae 296 mg rohe Kristalle, Smp. 230–256°. Wiederholtes Umkristallisieren gab 120 mg orange-gelbe Körner, Smp. 252–257°; Misch-Smp. mit obigem bei der Cyclisierung erhaltenen Präparat ohne Depression. 10 mg dieser Säure wurden ebenfalls mit CH_2N_2 methyliert und lieferten 9 mg krist. Ester vom Smp. 220–223°; Misch-Smp. mit dem Analysenpräparat von XXVII ohne Depression.

7-Isopropyl-1,2-Benzofluoren (XXIX). 50 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure (XXVIII) vom Smp. 254° wurden mit 50 mg Cu-Bronze und 3 ml frisch dest. Chinolin 10 Min. zum Sieden erhitzt, wobei 2 ml CO_2 (über NaCl-Lösung gemessen) abgespalten wurden (ber. 3,54 ml). Nach Erkalten wurde in 30 ml Ae aufgenommen, mehrmals mit verd. HCl, Sodalösung und W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Das neutrale Rohprodukt (45 mg) wurde in Ae durch 2 g Al_2O_3 filtriert. Das Filtrat gab 43 mg Rohprodukt. Aus Ae-Pe 32 mg orange gefärbte Blättchen., Smp. 122–123°. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 20° getrocknet. UV.- und IR.-Spektrum vgl. Fig. 4 und Fig. 20.

$C_{20}H_{16}O$ (272,33)	Ber. C 88,20	H 5,92%	Gef. C 88,47	H 6,09%
--------------------------	--------------	---------	--------------	---------

7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX). 12 g Zinkwolle wurden mit 5-proz. $HgCl_2$ -Lösung gedeckt und 15 Min. bei 20° stehengelassen. Dann wurde abgegossen, mit etwas Eisessig gewaschen, mit 0,9 g 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXVII) vom Smp. 222°, 18 ml Eisessig und 22 ml konz. HCl versetzt und 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die orangerote Farbe verschwand dabei langsam und nach ca. 1 Std. waren die suspendierten Öltropfen farblos. Nach Erkalten wurde mit 5 ml W versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Die mit W, Sodalösung und W gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Ae-Lösungen hinterliessen beim Eindampfen 0,86 g neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pe 0,76 g farblose Nadeln, Smp. 104–106°. Nach

Umkristallisieren Smp. 107–107,5°. Zur Analyse wurde bei 12 Torr kurz geschmolzen. UV.- und IR.-Spektrum vgl. Fig. 3 und 12.

$C_{22}H_{20}O_2$	Ber. C 83,51	H 6,37	-OCH ₃ 9,81%
(316,38)	Gef. „ 83,44	„ 6,46	„ 9,67%

7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure (XXXI). 330 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX) vom Smp. 107° wurden mit 1,3 g KOH in 2 ml W und 20 ml Me 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie bei XXVIII gab 95 mg neutrales Rohprodukt (stark rotorange gefärbt, vermutlich wegen Autoxydation zum Fluorenon-Derivat, nicht untersucht), sowie 229 mg rohe, hellgelbe Säure. Aus Ae 168 mg farblose Kristalle, Smp. 270–274°. Zur Analyse wurde 2 Std. bei 0,01 Torr und 80° über P₂O₅ getrocknet. IR.-Spektrum vgl. Fig. 13.

$C_{21}H_{18}O_2$ (302,32)	Ber. C 83,40	H 6,08%	Gef. C 83,28	H 6,33%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

11 mg der Säure XXXI wurden mit CH₂N₂ in Ae methyliert. Das Rohprodukt gab aus Ae-Pe 8 mg farblose Nadeln, Smp. 104–106°, nach Mischprobe identisch mit dem Ester XXX.

7-Isopropyl-1,2-benzofluoren (II). – a) Aus XXXI. 90 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure (XXXI) vom Smp. 270° wurden mit 100 mg Cu-Bronze und 6 ml frisch dest. Chinolin 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde mit 20 ml Pn versetzt, dreimal mit verd. HCl, W, Sodalösung, dann mit konz. H₂SO₄, W, Sodalösung und W gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Das neutrale Rohprodukt (12 mg, Teil ging verloren) wurde im Molekularkolben bei 0,02 Torr und 120° sublimiert⁴⁹⁾. Das Sublimat gab aus Ae-Pe farblose Blättchen, Smp. 153–153,5°. Die Mischprobe mit dem nach b) gewonnenen Analysenpräparat schmolz gleich.

b) Aus XXIX. 4 g Zinkwolle wurden wie oben beschrieben frisch amalgamiert und mit Eisessig gewaschen. Dann wurden 170 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluorenon (XXIX) vom Smp. 122°, 30 ml Eisessig und 3 ml konz. HCl zugegeben. Unter Einleiten von HCl-Gas (in dem Gasraum unmittelbar über der Flüssigkeitsoberfläche) wurde 70 Min. unter Rückfluss gekocht. Die orange Farbe des Ketons war schon nach ca. 20 Min. verschwunden. Nach Erkalten wurde mit 50 ml W versetzt und mit Pn ausgeschüttelt. Dieser Auszug gab, wie bei a) behandelt, 125 mg farbloses krist. Neutralprodukt, Smp. 148–153°. Es wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 100–110° sublimiert⁴⁹⁾. Das Sublimat gab nach Umkristallisieren aus Ae-Pe, dann aus An-Me 50 mg farblose Blättchen, Smp. 154–155°. Zur Analyse wurde bei 0,01 Torr frisch sublimiert.

$C_{20}H_{18}$ (258,35)	Ber. C 92,98	H 7,02%	Gef. C 92,90	H 7,19%
-------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die Mischprobe mit JACOB'S Kohlenwasserstoff (vom Smp. 150–152°) schmolz bereits bei 118–145°. Der Kohlenwasserstoff gab kein Pikrat. Aus alkoholischer Lösung kristallisierten der Kohlenwasserstoff und die Pikrinsäure nebeneinander aus.

7-Isopropyl-8-hydroxymethyl-1,2-benzofluoren (XXXII) und dimerer Kohlenwasserstoff XXXIV. Die Lösung von 490 mg 7-Isopropyl-1,2-benzofluoren-8-carbonsäure-methylester (XXX) vom Smp. 107° in 30 ml Ae wurde innerhalb 5 Min. in die magnetisch gerührte Lösung von 80 mg LiAlH₄ in 30 ml abs. Ae eingetropft (färbt sich sofort rosa-orange, dann tief rot). Anschliessend wurde noch 30 Min. unter Rückfluss gekocht, wobei keine Farbänderung eintrat. Es wurde mit etwas Äthylacetat, dann mit 50 ml gesättigter SEIGNETTE-Salzlösung versetzt und 30 Min. geschüttelt. Dann wurde abgetrennt, die Ae-Lösung mit W und Sodalösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der teilw. krist. Rückstand (456 mg) wurde an 14 g Al₂O₃ chromatographiert. Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 50 ml der in Tab. 4 genannten Lösungsmittel.

Die Fr. 3–5 (167 mg) gaben aus Chf-Ae 137 mg reines Carbinol XXXII in farblosen Nadeln, Smp. 203–205°. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 60° und 0,01 Torr über P₂O₅ getrocknet. IR.-Spektrum vgl. Fig. 14.

$C_{21}H_{20}O$ (288,37)	Ber. C 87,46	H 6,99%	Gef. C 87,32	H 7,00%
--------------------------	--------------	---------	--------------	---------

⁴⁹⁾ Diese Reinigung wurde von Herrn J. v. Euw ausgeführt.

Tabelle 4. *Chromatographie von 456 mg rohem Reduktionsprodukt aus XXX*

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand		
		Menge in mg	Kristalle	
			Menge in mg	Smp.
1	Be-Chf-(95:5)	107	50	270–340°
2	Be-Chf-(95:5)	46	5	195–203°
3	Be-Chf-(95:5)	130	70	200–203°
4	Be-Chf-(95:5)	83	67	202–204°
5	Be-Chf-(90:10)	50	30	200–203°
6	Be-Chf-(90:10)	19	—	amorph
7	Be-Chf-(70:30)	7	—	amorph

Fr. 1 enthielt vermutlich u. a. den dimeren Kohlenwasserstoff XXXIV, doch wurde dies in diesem Versuch nicht untersucht.

In weiteren Ansätzen konnte das Carbinol XXXII teilweise durch direkte Kristallisation, also ohne Chromatographie isoliert werden. Die Reaktion war aber schlecht reproduzierbar und die Ausbeuten schwankten stark. Die Mutterlaugenrückstände aus solchen Versuchen (zusammen 0,62 g) gaben aus Ae 48 mg Nadeln, Smp. 195–250°. Nach zweimaligem Umkristallisieren wurden 25 mg Kohlenwasserstoff XXXIV vom Smp. 263–268° erhalten. Der verbliebene Mutterlaugenrückstand (0,56 g) wurde mit 8 g amalgamierter Zinkwolle reduziert (genau wie bei I beschrieben, siehe unten). Das erhaltene Rohprodukt (0,2 g) wurde an 8 g Al_2O_3 chromatographiert⁴⁹). Zum Eluieren jeder Fraktion dienten je 20 ml der in Tab. 5 genannten Lösungsmittel.

Tabelle 5. *Chromatographie von 200 mg rohem Reduktionsprodukt an Al_2O_3*

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Eindampfrückstand, bei Krist. Smp. und Habitus
1	Pe	aus Pn 134–136°
2	Pe	Hauptm. bis 130°, Rest bis 200°
3	Pe	aus Ae 268–271°, Nadeln
4	Pe	aus Ae 264–270°, Nadeln
5	Pe	Gemisch 265–340°
6	Pe-Be-(95:5)	Gemisch 260–320°
7	Pe-Be-(90:10)	Nadeldrusen 330–340°
8	Pe-Be-(80:20)	amorph (verworfen)
9	Pe-Be-(60:40)	amorph (verworfen)

Die Fr. 1–2 sowie die Mutterlaugenrückstände von Fr. 3 wurden vereinigt und das Ganze (50 mg) nochmals an 5 g Al_2O_3 mit reinem Pn chromatographiert. Die ersten vier Fr. lieferten aus Pn, dann aus An-Me ca. 25 mg reinen Kohlenwasserstoff I, Smp. 136 bis 137°. Die Mischprobe mit dem Analysenpräparat (siehe unten) schmolz gleich.

Die weiteren Eluate lieferten noch wenig Kristalle, Smp. 255–268°. Sie wurden mit den Fr. 3 und 4 von Tab. 5 vereinigt. Umkristallisieren aus An-Me und Chf-Ae lieferte reinen Kohlenwasserstoff XXXIV (Präparat MOS 62) in farblosen Nadeln, Smp. 271–273°. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 70° getrocknet.

$C_{42}H_{38}$ (542,73) Ber. C 92,94 H 7,06% Gef. C 92,30 H 7,31%

Die Mischprobe mit obigem, vor der Reduktion isolierten Kohlenwasserstoff vom Smp. 263–268° gab keine Depression. Der Stoff sublimierte bei 0,01 Torr erst bei ca. 260°, so dass sicher kein Kohlenwasserstoff der einfachen Formel $C_{21}H_{20}$ vorlag. UV.- und IR.-Spektrum siehe Fig. 5 und Fig. 15.

7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluoren (I) aus reinem XXXII. 215 mg 7-Isopropyl-8-hydroxymethyl-1,2-benzofluoren (XXXII) wurden mit 5 g frisch amalgamierter Zinkwolle (wie bei XXX beschrieben), 50 ml Eisessig und 5 ml konz. HCl 4 Std. gekocht, wobei langsam trockenes HCl-Gas in den Gasraum geleitet wurde. Nach Erkalten wurde wie bei II aufgearbeitet. Das krist. farblose Rohprodukt (194 mg) enthielt 2 Kristallarten: Blättchen, Smp. ca. 137° und sehr wenig vierkantige Prismen, Smp. 141°. Es wurde an 15 g Al_2O_3 chromatographiert⁴⁰⁾, wobei zum Eluieren nur reines Pn verwendet wurde. Die reinen Eluate gaben aus Ae-Pn bei 0°, dann aus An-Me 162 mg reinen Kohlenwasserstoff I in farblosen Blättchen, davon 112 mg vom Smp. 136,5–137° und 50 mg vom Smp. 135 bis 136°. Zur Analyse wurde 3 Std. bei 0,01 Torr und 20° über P_2O_5 getrocknet. UV.- und IR.-Spektrum siehe Fig. 5 und Fig. 16.

$C_{21}H_{20}$ (272,31) Ber. C 92,60 H 7,40% Gef. C 92,38 H 7,30%

Die Mischprobe mit dem JACOB'S-Kohlenwasserstoff schmolz bei 110–133°, diejenige mit dem Kohlenwasserstoff II bei 112–130°. Der Stoff lieferte kein krist. Pikrat; aus der Lösung in Me kristallisierten Pikrinsäure sowie I nebeneinander aus.

7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluoren (I) vom Smp. 136° wurden mit der Lösung von 120 mg $Na_2Cr_2O_7$ in 5 ml AcOH 80 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch färbte sich rasch grün. Nach Erkalten wurde mit W versetzt und mit Ae ausgeschüttelt. Die mit W, Sodalösung und W gewaschene und über Na_2SO_4 getrocknete Ae-Lösung gab beim Eindampfen 48 mg neutrales Rohprodukt, das zu einer orangen Kristallmasse erstarrte. Es wurde im Molekular Kolben bei 0,1 Torr und 150° sublimiert. Das Sublimat (35 mg) gab aus Ae-Pe und aus Alk 18 mg orange Körner, Smp. 128–129°. Zur Analyse wurde 1 Std. bei 0,01 Torr und 40° über P_2O_5 getrocknet. UV.- und IR.-Spektrum siehe Fig. 4 und 21.

$C_{21}H_{18}O$ (286,36) Ber. C 88,08 H 6,34% Gef. C 87,90 H 6,44%

Die Mikroanalysen wurden unter der Leitung von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

Zusammenfassung

Die Synthese des 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorens (I) und des 7-Isopropyl-1,2-benzofluorens (II) wird beschrieben. Beide Kohlenwasserstoffe wurden in Kristallen erhalten. Die UV.- und IR.-Spektren dieser zwei Stoffe sowie einer Reihe von charakteristischen Zwischenprodukten der zwei zugehörigen Fluorenderivate werden angegeben. Die UV.-Spektren der zwei letztgenannten Stoffe zeigen, dass bei der Synthese tatsächlich 1,2-Benzofluorenone und nicht 2,3-Benzofluorenone entstanden sind.

Die zwei synthetisch bereiteten Kohlenwasserstoffe zeigten sehr ähnliche Eigenschaften wie der Kohlenwasserstoff vom Smp. 153°, den JACOBS und Mitarbeiter erstmals bei der Dehydrierung von Veratramin und Jervin erhalten hatten. Insbesondere war das UV.-Spektrum des 7-Isopropyl-8-methyl-1,2-benzofluorens mit dem des JACOBS'SCHEN Kohlenwasserstoffs praktisch identisch. Die beiden synthetischen Kohlenwasserstoffe waren aber trotzdem eindeutig vom JACOBS'SCHEN Kohlenwasserstoff verschieden. Es werden Gründe angegeben, die dafür sprechen, dass letzterem die Konstitution eines 7-Äthyl-8-methyl-1,2-benzofluorens zukommen könnte.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel