

2-Allyl-cyclohexanone, b. p. 72°/10 mm, semicarbazone m. p. 171°, Oxime m. p. 71° (lit.¹ m. p. 70–70.5°) was prepared by condensation of allyl bromide and sodium salt of 2-formyl cyclohexanone and subsequent alkaline hydrolysis of the condensation product, b. p. 75°/5 mm. It was then subjected to aluminium chloride-catalysed reaction with benzene at 12–15°C to give 2-(β -methyl- β -phenyl-ethyl)-cyclohexanone (V), b. p. 145–150°/5 mm, semicarbazone m. p. 168° (mixed m. p. with semicarbazone of 2-allyl-cyclohexanone, 152°). The Friedel-Craft's product (V), was reduced with sodium and moist ether to the corresponding carbinol (VI), b. p. 140°/3–4 mm. Cyclisation of (VI) was then effected with concentrated sulphuric acid at 5–10° to give the octahydro-phenanthrene derivative (VII), b. p. 112°/5 mm, which was smoothly dehydrogenated by Pd-C (30%) at 240–290° to 9-methyl-phenanthrene (VIII), m. p. 94° (from alcohol). (Calcd. for $C_{16}H_{15}$: C, 93.76; H, 6.25; Found: C, 93.49; H, 6.15), picrate (from alcohol) m. p. 154° (Calcd. for $C_{21}H_{15}N_3O_7$: N, 9.97; Found: N, 9.63), (lit.² m. p. 91–92° and 154° respectively). Microanalyses by Drs. WEILER and STRAUSS, Oxford, U. K. For Semicarbazone of 2-allyl-cyclohexanone: Calcd. for $C_{10}H_{17}ON_3$: N, 21.53; Found, N: 21.10. For Semicarbazone of 2-(β -methyl- β -phenyl-ethyl)-cyclohexanone: Calcd. for $C_{16}H_{23}ON_3$: N, 15.38; Found: N, 15.00.

N. K. BHATTACHARYYA and S. M. MUKHERJI

Department of Organic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta–32, India, June 3, 1951.

Zusammenfassung

Allylazon reagiert unter den Bedingungen einer milden Friedel-Craftschen Reaktion mit Naphthalin, wobei der Naphthylrest vorzugsweise an die wasserstoffärmerer Seite der Allyl-Doppelbindung tritt. Analog reagiert Allyl-cyclohexanon mit Benzol. Die Produkte (I) bzw. (II) lassen sich durch Zyklisation und Dehydrierung in 1,4-Dimethyl-phenanthren (IV) bzw. in 9-Methyl-phenanthren (VII) überführen.

¹ A. C. COPE and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1843 (1941).

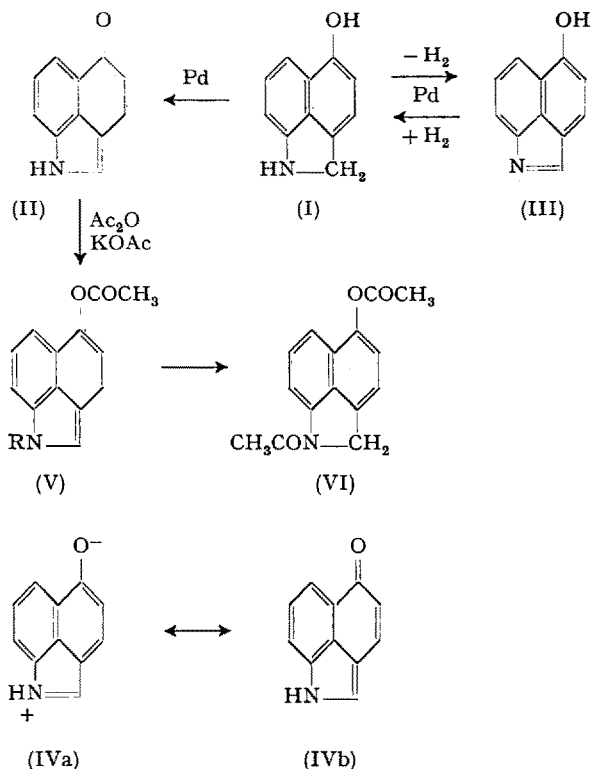
² R. D. HAWORTH and C. R. MAVIN, J. Chem. Soc., 2720 (1932). – C. S. MARVEL *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2741 (1940).

Isomerisierung und Dehydrierung von 5-Oxy-benz(cd)indolin

Kürzlich wurde mitgeteilt, daß sich 5-Oxy-benz(cd)-indolin (I) in einem siedenden Gemisch von Xylol und Tetralin in Gegenwart eines Palladium-Katalysators in 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) umlagern läßt¹.

Bei der eingehenden Untersuchung dieser Isomerisierung in unserem Laboratorium zeigte sich, daß die Ausbeute an Keton II, trotz Einhaltung gleicher Reaktionsbedingungen, beträchtlichen Schwankungen unterworfen war (zwischen 50 und 90%). So entstanden jeweils auf Kosten des Ketons II wechselnde Mengen einer gelben Verbindung vom Schmelzpunkt 240–244° (Zersetzung), deren Zusammensetzung $C_{11}H_7ON$ und Löslichkeit in verdünnter HCl und NaOH auf die Struktur eines 5-Oxy-benz(cd)indolenins (III) hinwiesen. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, nämlich das 4-Aminoderivat von III, wurde kürzlich von STOLL

und Mitarbeitern¹ beschrieben. Die Struktur III wird durch das Resultat der Hydrierung über Palladium-Norit gestützt, wobei unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) zurückgebildet wird. Die Isomerisierung $I \rightarrow II$ ist somit von einer Dehydrierung begleitet.



Es wurde nun gefunden, daß kein Dehydrierungsprodukt III entsteht und daß 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) regelmäßig in Ausbeuten um 90% entsteht, wenn bei der Isomerisierung unter sonst gleichen Bedingungen Wasserstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer Wasserstoffatmosphäre Dehydrierung zu III entweder nicht eintritt oder reversibel gestaltet wird. Für größere Ansätze eignet sich eine Modifikation des früher beschriebenen Verfahrens², indem 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) unter Einleiten von Wasserstoff allmählich zu einer gerührten Suspension des Katalysators in siedendem Xylol-Tetralin 5:1 eingetragen wird. Das 5-Oxy-benzindolenin (III), welches vermutlich auch als mesomeres Zwitterion $IVa \leftrightarrow b$ auftritt, besitzt beträchtliches theoretisches Interesse.

Die Isomerisierung des Naphthalinderivates I zum Indolderivat II über Palladium hat sich als irreversibel erwiesen². Es ist bemerkenswert, daß die Umkehr dieser Reaktion durch Erhitzen des Ketons II mit Azetanhydrid und Kaliumazetat gelingt, wobei das früher beschriebene² N-Azetyl-5-azetoxy-benz(cd)indolin (VI) entsteht. Die umlagernde Spezies ist vermutlich das zunächst gebildete Enolazetat V ($R = H$) des Ketons II, bzw. dessen N-Azetylderivat V ($R = COCH_3$).

Wir werden auf obige Fragen und Reaktionen an anderer Stelle ausführlicher eingehen.

¹ A. STOLL, J. RUTSCHMANN und Th. PETRZILKA, Helv. chim. acta 33, 2257 (1950).

² C. A. GROB und J. VOLTZ, Helv. chim. acta 33, 1796 (1950).

¹ C. A. GROB und J. VOLTZ, Helv. chim. acta 33, 1796 (1950).

Wir danken der Haco AG., Gümligen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

C. A. GROB, B. HOFER und P. PAYOT

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel, den 28. April 1951.

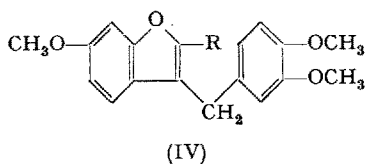
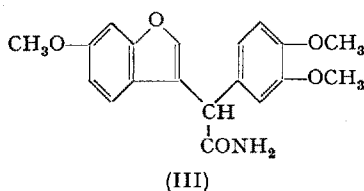
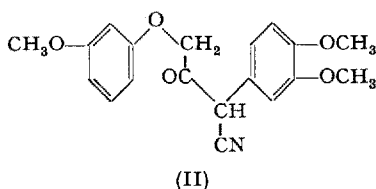
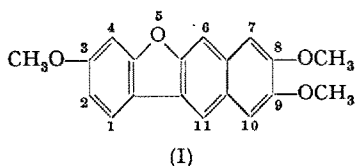
Summary

The isomerisation of 5-hydroxy-benz(cd)indoline (I) to 5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indole (II) over a palladium catalyst has been studied systematically. Besides (II) varying amounts of the dehydrogenation product (III) are formed. This side reaction does not occur when the isomerisation is carried out in a hydrogen atmosphere.

The above isomerisation can be reversed by treatment of (II) with acetanhydride and potassium acetate.

A Synthesis of Kostanecki's 3:8:9-Trimethoxy- β -brazan

By heating trimethylbrazilone with hydriodic acid for a long period, KOSTANECKI and LLOYD¹ obtained 3:8:9-trihydroxy- β -brazan which gave the trimethyl ether (I, m. p. 244–246°C) on methylation. The constitution of (I) was confirmed by converting the above-mentioned hydroxybrazan to β -brazan with the aid of zinc dust. The compound (I) has now been synthesised by an unambiguous method.



The keto-nitrile (II) of PFEIFFER *et al.*² gave, on treatment with fuming hydrochloric acid in acetic acid

¹ V. KOSTANECKI and L. LLOYD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2198 (1903).

² P. PFEIFFER, K. QUEHL, and F. TAPPERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1304 (1930).

at 30°C, the isomeric amide (III, m. p. 162°C). This on prolonged boiling with 10% hydrochloric acid afforded 6-methoxy-3-(3:4-dimethoxybenzyl)-coumarone (IV, $R = H$, m. p. 61–62°C; picrate, m. p. 102°C). On Gattermann synthesis with the aid of zinc chloride IV ($R = H$) gave 6-methoxy-3-(3:4-dimethoxybenzyl)-2-formylcoumarone (IV, $R = CHO$, m. p. 137°C; 2:4-dinitrophenylhydrazone, m. p. 246–248°C), the orientation of which was established by oxidising it with potassium permanganate in acetone to the known acid¹ (IV, $R = CO_2H$, m. p. 196°C). The aldehyde (IV, $R = CHO$) underwent quantitative cyclodehydration² to I (m. p. 244–246°C) with glacial phosphoric acid at 100°C. The correctness of the synthesis was confirmed by typical colour reactions³ and oxidising (I) with chromic acid to trimethoxy- β -brazanquinone (m. p. 261–262°C)⁴ which was purified by sublimation in vacuum.

J. N. CHATTERJEA

Laboratory of Chemistry, Science College, Patna, India, 14 June, 1951.

Résumé

Une manière non équivoque de synthèse de 3,8,9-triméthoxy- β -brazan de KOSTANECKI se décrit dans cet article.

¹ K. W. BENTLEY and R. ROBINSON, J. Chem. Soc. 1950, 1355.

² C. K. BRADSHAW, Chem. Rev. 38, 492 (1946).

³ V. KOSTANECKI and L. LLOYD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2198 (1903).

⁴ V. KOSTANECKI and L. LLOYD, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2200 (1903).

7-Oxo-dehydro-iso-androsterone Acetate

During the purification of technical dehydro-iso-androsterone acetate by crystallization from methanol, the final mother-liquor showed no tendency to crystallization. The residue was dissolved in benzene and this solution subjected to chromatography over Al_2O_3 . Elution also took place with benzene.

The first fractions contained crystals which could not be identified. From the intermediate fractions crystals have been isolated with a melting range from 160–170°. By recrystallization first from methanol and subsequently from 40% aqueous methanol, the m. p. could be raised to 176–178°. The analysis yielded the following results: C: 73.21 and 73.15%, H: 8.40 and 8.33%. The values, calculated for an oxo-dehydro-iso-androsterone acetate are: C: 73.12%, H: 8.19%. A mixed m. p. with 7-oxo-dehydro-iso-androsterone acetate prepared according to BILLETER and MIESCHER¹ gave no depression. The U. V. absorption spectrum showed a maximum at 235 m μ with a log ϵ of 4.09. A similar maximum is observed in the spectrum of 7-oxo-cholesterol acetate.

The isolation of 7-oxo-dehydro-iso-androsterone acetate from the oxidation products of cholesterol has not yet been described. BILLETER and MIESCHER² isolated Δ -3,5-androstadienedione-7,17 from the mother-liquors of the dehydro-iso-androsterone semicarbazone and it is not unlikely that this compound has been formed from 7-oxo-dehydro-iso-androsterone acetate during the purification process.

¹ J. R. BILLETER and K. MIESCHER, Helv. chim. acta 31, 629 (1948).