

dabei gefunden, dass das letzte der drei aciden Protonen der Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure und der Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure am Stickstoff sitzt und die ionogenen Substituenten $-SO_3^-$ und $-CO_2^-$ seine Haftfestigkeit an dieser Stelle bedeutend erhöhen.

2. Es wurden die Bildungskonstanten der Komplexe von Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ und Ba⁺⁺ gemessen, welche die Anionen von Anilin-diessigsäure, den drei Anilin-diessigsäure-sulfosäuren und den drei Anilin-diessigsäure-carbonsäuren zu Liganden haben. Bei Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure wurden auch die Bildungskonstanten des Li- und des Na-Komplexes ermittelt. Einzig die Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure und die Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure vermögen die Erdalkalien kräftig zu binden, eine Erscheinung, die der besondern Haftfestigkeit des am N sitzenden Protons dieser beiden Substanzen entspricht.

3. Es wird eine graphische Methode beschrieben, die mit Vorteil zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten solcher Säuren dienen kann, bei denen sich zwei oder drei Puffergebiete stark überlappen.

Bei der Herstellung der hier besprochenen neuen Verbindungen wurden wir von der *Chem. Fabrik Uetikon* kräftig unterstützt, wofür auch hier herzlich gedankt sei. Das Potentiometer und der Durchlaufthermostat, welche für die Messungen Verwendung fanden, wurden mit Mitteln der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

166. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(79. Mitteilung¹⁾).

Im Fünfring mehrfach substituierte Azulene

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek.

(28. VI. 47.)

Von im Fünfring mehrfach substituierten Azulen ist bisher nur das 1,2-Dimethyl-azulen beschrieben²⁾ und spektroskopisch untersucht worden³⁾. Als weitere Verbindungen dieser Art haben wir nun das 1,3-Dimethyl-azulen (V) und das 1,2,3-Trimethyl-azulen (IX) hergestellt und deren Absorption im Sichtbaren bestimmt. Bei der Synthese des Trimethyl-azulens konnte als Nebenprodukt auch die 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure (X) isoliert werden.

Die Absorptionsbanden des 1,3-Dimethyl-azulens sind in Tabelle A mit denjenigen des 1-Methyl-azulens und des Azulens selbst verglichen. Es ist daraus sofort ersichtlich, dass in bezug auf die Reihen-

¹⁾ 78. Mitt. Helv. **30**, 1100 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner und J. Wyss, Helv. **24**, 483 (1941).

folge der Intensitäten und auf die Abstände zwischen den sich folgenden Banden weitgehende Parallelität besteht. Das 1,3-Dimethyl-azulen ordnet sich demnach gut in die erste Spektralgruppe¹⁾²⁾ der Azulene ein. Im Vergleich zum Spektrum des 1-Methyl-azulens ist die gesamte Bandenserie des 1,3-Dimethyl-azulens erneut um etwa denselben Betrag nach längeren Wellen verschoben, der schon beim Übergang von Azulen zu 1-Methyl-azulen beobachtet wurde. Das 1,3-Dimethyl-azulen ist deshalb, wie wir erwarteten, dasjenige der bisher bekannten Alkyl-azulene, welches die langwelligste Absorption zeigt.

Es ist früher³⁾ angegeben worden, dass die Substitution des Azulen-Kerns durch eine Methyl-Gruppe in 1-Stellung die Absorption um etwa -800 cm^{-1} verschiebt. Diese Zahl wurde damals als angenäheretes Mittel aus den Differenzen der stärksten Banden des 1-Methyl-azulens und des Azulens errechnet. Die quantitativen Messungen der Transmissionskurven²⁾ haben nun gezeigt, dass zwischen den visuell im *Loewe-Schumm-Gitterspektroskop* und den spektrographisch gemessenen Werten bei den langwelligsten Banden (Nr. 1, 2, 3) die relativ grössten Unterschiede bestehen. Diese Banden sind, absolut gemessen, recht schwach. Die absolut stärksten Banden sind beim Azulen und beim 1-Methyl-azulen die Banden Nr. 5 ($\epsilon = 349$ bzw. 260).

Tabelle A.

Absorptionsbanden von Azulen, 1-Methyl- und 1,3-Dimethyl-azulen.
Visuell mit dem *Loewe-Schumm-Gitterspektroskop*⁴⁾ beobachtete Werte⁵⁾.

Nr.	1,3-Dimethyl-azulen		1-Methyl-azulen		Azulen	
	λ in m μ	$\bar{\nu}$	λ in m μ	$\bar{\nu}$	λ in m μ	$\bar{\nu}$
1	770 f	12990	738 f	13550	697 f	14350
2	750 m	13330	705 m	14180	662 s	15110
3	705 f	14190	669 f	14950	633 f	15780
4	672 m	14880	638 m	15670	603 s	16580
5	638 f	15670	607 f	16470	579 f	17270
6	610 m	16390	582 s	17180	554 s	18050
7	582 s	17180	558 s	17920	533 s	18760
8	558 s	17920	537 s	18620	513 s	19490
9	539 s	18550			495 s	20200
10	517 ss	19340			479 s	20880

¹⁾ l. c. und *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

²⁾ *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. **30**, 910 (1947).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, Helv. **24**, 283 E (1941).

⁴⁾ Wie wir neuerdings gefunden haben, lassen sich im *Loewe-Schumm-Spektroskop* die langwelligen Banden bei Verwendung eines roten Lichtfilters viel deutlicher erkennen.

⁵⁾ Vgl. dazu *Pl. A. Plattner* und *E. Heilbronner*, Helv. **30**, 910 (1947).

Bei diesen Banden wird auch aus den früher¹⁾ erörterten Gründen die beste Übereinstimmung zwischen den visuellen und den spektrographisch ermittelten Werten gefunden. Wir ziehen es deshalb heute vor, diese einzelne Bande (No. 5, Tab. A.) als Referenz-Bande zur Berechnung der Verschiebung des gesamten Spektrums zu benutzen. Es ergibt sich dann (bei Benützung der Wellenzahlen): Differenz 1-Methyl-azulen → Azulen $16470 - 17270 = -800 \text{ cm}^{-1}$, wie früher angegeben. Differenz 1,3-Dimethyl-azulen → 1-Methyl-azulen $15670 - 16470 = -800 \text{ cm}^{-1}$, also genau der gleiche Wert.

Schwieriger ist die Einordnung in eine bestimmte Spektral-Gruppe beim 1,2,3-Trimethyl-azulen. Zwar zeigt das Absorptionspektrum desselben eine deutliche Ähnlichkeit mit demjenigen des 1,2-Dimethyl-azulens; dieses letztere liess sich aber weder in die erste noch in die zweite Gruppe mit Sicherheit einteilen²⁾. Wir haben nun in Tabelle B versucht, gewisse Ähnlichkeiten zwischen den beiden genannten Azulenen und dem 2-Methyl-azulen aufzuzeigen. Eine Zuordnung der Absorptionsspektren dieser drei Azulene zueinander scheint möglich, wenn man annimmt, dass im 1,2,3-Trimethyl-azulen und im 1,2-Dimethyl-azulen gewisse, bereits im 2-Methyl-azulen nur schwache Banden vollständig verschwinden oder wenigstens praktisch nicht mehr erkennbar sind³⁾. Um die Verschiebung der drei Spektren gegeneinander zu beurteilen, betrachten wir auch in diesem Falle wieder die beiden absolut intensivsten Banden des 2-Methyl-azulens Nr. 10 ($17540 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 260$) und Nr. 11 ($17820 \text{ cm}^{-1}; \epsilon = 260$)⁴⁾. Diesen dürften die Banden Nr. 11 des 1,2,3-Trimethyl-azulens (16310 cm^{-1}) und des 1,2-Dimethyl-azulens (16980 cm^{-1}) entsprechen. Es ergeben sich dann folgende Verschiebungen:

$$\begin{aligned} 1,2,3\text{-Trimethyl-azulen } (16310 \text{ cm}^{-1}) &\rightarrow 1,2\text{-Dimethyl-azulen } (16980 \text{ cm}^{-1}) = -670 \text{ cm}^{-1} \\ 1,2\text{-Dimethyl-azulen } (16980 \text{ cm}^{-1}) &\rightarrow 2\text{-Methyl-azulen } (\text{Mittel } 17680 \text{ cm}^{-1}) = -700 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Diese Verschiebungen entsprechen in Richtung und Größenordnung dem Werte von -800 cm^{-1} , der — wie oben ausgeführt — bei der Substitution des in 2-Stellung unsubstituierten Azulen-Kernes durch eine Methylgruppe in 1- bzw. 3-Stellung auftritt.

Die Banden der 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure sind, wie dies bei andern analogen Verbindungen schon beobachtet wurde, stark verwaschen. Die flauen Banden bei $731 \text{ m}\mu$ (f), $655 \text{ m}\mu$ (f),

¹⁾ Pl. A. Plattner und E. Heilbronner, Helv. **30**, 910 (1947).

²⁾ Pl. A. Plattner, Helv. **24**, 283 E (1941).

³⁾ Zu einem ähnlichen Resultat kommt man mit der Annahme, dass gewisse Banden der beiden mehrfach substituierten Azulene im einfach substituierten 2-Methyl-azulen in Doppelbanden aufgespalten sind, wie es in der Tabelle B durch Klammern angedeutet ist.

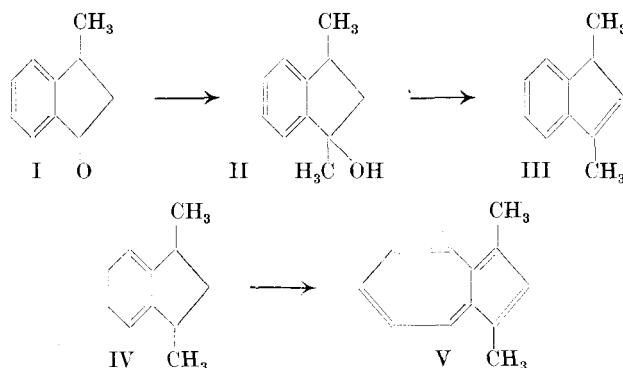
⁴⁾ In Helv. **30**, 913 (1947), Tabelle 3, sind diese Banden als Nr. 9 und 10 angeführt, da eine bei andern 2-substituierten Azulenen beobachtete Bande bei $661 - 664 \text{ m}\mu$ [Helv. **28**, 1637 (1945); **24**, 290 E (1941)], deren Platz in Tabelle B als Nr. 2 freigelassen wurde, im 2-Methyl-azulen nicht gefunden wurde.

595 m μ (f), 548 m μ (s) dürften etwa den starken Banden Nr. 1, 6, 10, 11 und 14 der Verbindungen der Tabelle B entsprechen.

Tabelle B.

Absorptionsbanden des 1,2,3-Trimethyl-, 1,2-Dimethyl- und 2-Methyl-azulens¹⁾.
Visuelle Bestimmungen im *Loewe-Schumm-Gitterspektroskop*.

Nr.	1,2,3-Trimethyl-azulen		1,2-Dimethyl-azulen		2-Methyl-azulen	
	λ in m μ	$\bar{\nu}$	λ in m μ	$\bar{\nu}$	λ in m μ	$\bar{\nu}$
1	756 m	13230	717 f	13950	676 f	14790
2	—	—	—	—	—	—
3	727 f	13760	690 s	14490	650 m	15380
4	699 s	14310	—	—	{ 634 s	15770
5	—	—	—	—	{ 623 s	16050
6	678 f	14750	647 f	15460	613 f	16310
7	654 s	15290	—	—	{ 601 s	16640
8	—	—	624 m	16030	{ 592 m	16890
9	631 s	15820	—	—	579 m	17270
10	—	—	—	—	{ 570 f	17540
11	613 m	16310	589 ff	16980	{ 561 f	17820
12	595 s	16810	571 s	17510	551 s	18150
13	577 s	17330	—	—	543 s	18420
14	561 s	17830	551 s	18150	533 s	18760
15	546 ss	18320	540 s	18520	525 s	19050
16	531 ss	18830	525 ss	19050	518 s	19300



Zur Synthese des 1,3-Dimethyl-azulens (V) wählten wir den folgenden Weg: das 3-Methyl-indanon-(1) (I)²⁾³⁾, über dessen Derivate in der Literatur voneinander abweichende Angaben zu finden sind

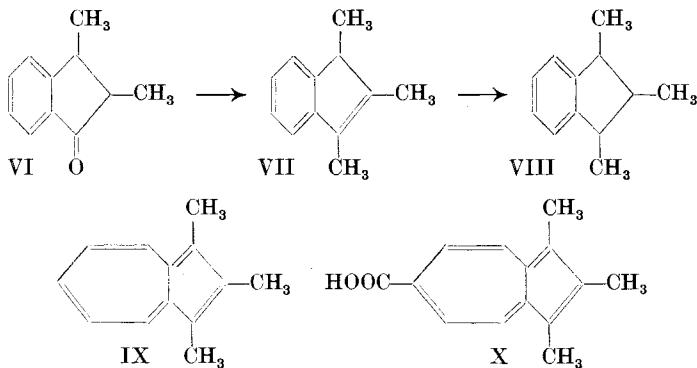
¹⁾ Die Banden des 1,2-Dimethyl-azulens sind im Zusammenhang mit dieser Untersuchung neu bestimmt worden. Die angegebenen Werte weichen teilweise von den früher [Helv. **24**, 293 E (1941)] publizierten etwas ab.

²⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. **46**, 3044 (1913).

³⁾ K. v. Auwers und E. Risse A. **502**, 299 (1933).

(vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit), wurde über das bei 72° schmelzende Carbinol (II) in 1,3-Dimethyl-inden (III) übergeführt. Bei der Hydrierung von (III) entstand das 1,3-Dimethyl-indan (IV) in guter Ausbeute. Umsetzung des Indan-Kohlenwasserstoffes (IV) mit Diazo-essigester und Dehydrierung des verseiften Anlagerungsproduktes lieferte das 1,3-Dimethyl-azulen (V). Dieses schmilzt bei 54° und ist in der Schmelze grün-blau, während die schuppigen Krystalle rein blaue Farbe haben. Das 1,3-Dimethyl-azulen verändert sich, im Vergleich zum 1,2,3-Trimethyl- und 1,2-Dimethyl-azulen, an der Luft auffallend rasch.

Das 1,2,3-Trimethyl-azulen (IX) und die 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure (X) erhielten wir auf folgende Weise: Ringschluss des α, β -Dimethyl-dihydro-zimtsäure-chlorids mit Aluminiumchlorid ergab das 2,3-Dimethyl-indanon-(1) (VI). Durch Umsetzung des letzteren mit Methyl-magnesiumjodid, Wasserabspaltung und Hydrierung des 1,2,3-Trimethyl-indens (VII) gelangten wir zum 1,2,3-Trimethyl-indan (VIII). Die Anlagerung von Diazo-essigester an (VIII), Verseifung und Dehydrierung der Säuren lieferte ein Azulen-Gemisch. Aus diesem konnte neben dem 1,2,3-Trimethyl-azulen (Trinitrobenzolat, Pikrat) auch die 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure¹⁾ in beträchtlichen Mengen abgetrennt werden. Die neue Azulen-carbonsäure (X) bildet in Alkohol gutlösliche, in Petroläther unlösliche grüne Krystalle (Zersetzungstemperatur ca. 245°).



Experimenteller Teil²⁾.

1,3-Dimethyl-azulen (V).

Das 3-Methyl-indanon-(1)³⁾⁴⁾ (I) wurde aus β -Methyl-dihydro-zimtsäure über das Säurechlorid durch Ringschluss mit Aluminiumchlorid in Benzol gewonnen. Das Keton siedete bei 129—131° (14 mm).

¹⁾ Vgl. dazu *Pl. A. Plattner und H. Roniger*, Helv. **25**, 1077 (1942). Bei der analogen Herstellung des 1,3-Dimethyl-azulens (V) konnte keine Azulen-carbonsäure gefasst werden.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

³⁾ *J. v. Braun und G. Kirschbaum*, B. **46**, 3044 (1913).

⁴⁾ *K. v. Auwers und E. Risse*, A. **502**, 299 (1933).

Das Semicarbazon schmolz in Abweichung von den Angaben der Literatur¹⁾ bei 213°.

3,830 mg Subst. gaben	9,168 mg CO ₂	und 2,182 mg H ₂ O
2,478 mg Subst. gaben	0,465 cm ³ N ₂	(23°, 720 mm)
C ₁₁ H ₁₃ ON ₃	Ber. C 65,00	H 6,45 N 20,68%
	Gef. „ 65,33	„ 6,38 „ 20,49%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 252—253°.

3,668 mg Subst. gaben	7,900 mg CO ₂	und 1,400 mg H ₂ O
1,994 mg Subst. gaben	0,309 cm ³ N ₂	(22°, 727 mm)
C ₁₆ H ₁₄ O ₄ N ₄	Ber. C 58,89	H 4,32 N 17,17%
	Gef. „ 58,78	„ 4,27 „ 17,15%

Das gleiche Keton (I) konnte auch aus Crotonyl-benzol (Phenyl-propenyl-keton) erhalten werden, das nach den Angaben von *v. Auwers* und *Risse*²⁾ aus Benzol und Crotonsäure-chlorid hergestellt wurde.

Cyclisierung von Crotonyl-benzol: 5,8 g Crotonyl-benzol wurden mit 10 g wasserfreiem Aluminiumchlorid am Wasserbad während 6 Stunden erwärmt. Nach der Aufarbeitung wurden 1,5 g des gesuchten Ketons erhalten, das in Abweichung vom Ausgangsmaterial gegen eine Lösung von Brom in Eisessig gesättigt war. Die Abänderung der Versuchsbedingungen (Zusatz von CS₂) veränderte die Ausbeuten nur unwesentlich. Der grösste Teil des Ausgangsmaterials verharzt. Das auf diese Art gewonnene Keton siedete bei 118—122° (12 mm); n_D²² = 1,5557.

4,526 mg Subst. gaben	13,633 mg CO ₂	und 2,856 mg H ₂ O
C ₁₀ H ₁₀ O	Ber. C 82,16	H 6,90%
	Gef. „ 82,20	„ 7,06%

Das Semicarbazon schmolz bei 213° und gab mit dem oben beschriebenen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Das Oxim, aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert und sublimiert, schmolz bei 98—99°³⁾.

3,788 mg Subst. gaben	10,351 mg CO ₂	und 2,338 mg H ₂ O
2,129 mg Subst. gaben	0,168 cm ³ N ₂	(22°, 724 mm)
C ₁₀ H ₁₁ ON	Ber. C 74,51	H 6,88 N 8,69%
	Gef. „ 74,57	„ 6,91 „ 8,70%

1,3-Dimethyl-indanol-(1). Die Umsetzung von 3-Methyl-indanon-(1) mit Methyl-magnesiumbromid in Äther⁴⁾ verlief glatt. Nach der Reaktion wurde mit Ammoniumchlorid-Eiswasser zersetzt und ausgeäthert. Das Carbinol krystallisierte nach dem Verdampfen des Äthers spontan. Ein Teil davon wurde dreimal aus Petroläther umkrystallisiert; Smp. 72°.

3,784 mg Subst. gaben	11,258 mg CO ₂	und 2,916 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O	Ber. C 81,44	H 8,70%
	Gef. „ 81,19	„ 8,62%

Das 1,3-Dimethyl-inden (III)⁴⁾ wurde aus dem Carbinol durch Destillieren in Gegenwart von 6% Kaliumhydrogensulfat erhalten. Es siedete bei 116° (40 mm); n_D¹⁸ = 1,5509.

3,989 mg Subst. gaben	13,383 mg CO ₂	und 2,960 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₂	Ber. C 91,61	H 8,39%
	Gef. „ 91,55	„ 8,30%

¹⁾ *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum* (l. c.) geben einen Schmelzpunkt von 230—31° an.

²⁾ A. 502, 299 (1933).

³⁾ Der Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Befunde von *v. Auwers* und *Risse*, A. 502, 299 (1933), während *v. Braun* und *Kirschbaum*, B. 46, 3045 (1913) den Schmelzpunkt von 141,5° angeben.

⁴⁾ *J. v. Braun* und *G. Kirschbaum*, B. 46, 3046 (1913).

Das 1, 3-Dimethyl-indan (IV) wurde durch Hydrierung von 65 g 1,3-Dimethyl-inden in 50 cm³ Feinsprit mit 1 g PtO₂ glatt erhalten. Der Kohlenwasserstoff (IV) destillierte einheitlich bei 103° (15 mm).

3,802 mg Subst. gaben 12,596 mg CO₂ und 3,283 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₄	Ber. C 90,35	H 9,65%
Gef. , ,	90,41	9,66%

Anlagerung von Diazo-essigester an das 1,3-Dimethyl-indan.

30 g 1,3-Dimethyl-indan wurden nach der früher gegebenen¹⁾ Vorschrift dreimal mit je 15 g Diazo-essigester erhitzt. Dann wurde aus dem Ansatz durch Erwärmen im Wasserstrahlyvakuum auf 160° das unveränderte Ausgangsmaterial (19 g) abdestilliert. Der Rückstand, 47 g, wurde einer Destillation im Hochvakuum unterworfen; Fr. 1: 9,75 (90—110°); Fr. 2: 11 g (110—125°); Rückstand: 22 g²⁾.

Verseifung und Dehydrierung. In Vorversuchen wurde festgestellt, dass die Dehydrierung der Fraktionen 1 und 2, ohne vorherige Verseifung, nur geringe Mengen gefärbte Substanzen liefert.

8,9 g der Fraktion 1 wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift. Es wurden 5,7 g dunkelbraun gefärbte, zähflüssige Säuren erhalten. Diese wurden bei 320—325° Badtemperatur³⁾ zu 500 mg 10-proz. Palladiumkohle getropft, wobei das Material mit intensiv blauer Farbe abdestillierte⁴⁾. Das Destillat (3,7 g) wurde in Petroläther gelöst und mit zweimal je 75 cm³ 85-proz. Phosphorsäure je 10 Minuten lang geschüttelt, wobei die Petroläther-Schicht fast vollständig entfärbt wurde. Ausschütteln der Petroläther-Lösung mit verdünnter Soda-Lösung ergab 1 g farblose Säuren, die nicht weiter untersucht wurden und 0,7 g flüssige Neutralteile, die beim erneuten Dehydrierungsversuch kein Azulen lieferten.

Der Phosphorsäure-Auszug wurde mit Eiswasser auf 800 cm³ verdünnt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 1,05 g eines intensiv blau-grün gefärbten Öles. Aus diesem konnte das 1,3-Dimethyl-azulen (V) durch Reinigung über das Trinitro-benzolat in krystallisierter Form gewonnen werden. Das einmal aus Alkohol bei —30° umkristallisierte 1,3-Dimethyl-azulen schmolz bei 54°⁵⁾.

3,532 mg Subst. gaben 11,896 mg CO₂ und 2,407 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₂	Ber. C 92,26	H 7,74%
Gef. , ,	91,91	7,63%

Das Trinitro-benzolat schmolz bei 164—166°.

3,740 mg Subst. gaben 8,026 mg CO₂ und 1,372 mg H₂O

2,499 mg Subst. gaben 0,255 cm³ N₂ (19°, 723 mm)

C ₁₈ H ₁₅ O ₆ N ₃	Ber. C 58,53	H 4,09	N 11,38%
Gef. , ,	58,57	4,10	11,34%

Das Pikrat schmolz bei 134—136°.

3,682 mg Subst. gaben 7,530 mg CO₂ und 1,327 mg H₂O

2,932 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (19°, 718 mm)

C ₁₈ H ₁₅ O ₇ N ₃	Ber. C 56,10	H 3,92	N 10,91%
Gef. , ,	55,81	4,03	10,95%

¹⁾ Vgl. z. B. *Pl. A. Plattner* und *H. Roniger*, Helv. **25**, 590 (1942).

²⁾ Die Verwendung relativ grosser Mengen von Diazo-essigester bringt demnach eine Erhöhung der nicht destillierbaren Anteile mit sich.

³⁾ Bei 305—310° trat nur eine schwache Blaufärbung auf.

⁴⁾ Vgl. *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst* und *K. Jirasek*, Helv. **29**, 740 (1946).

⁵⁾ Zur Bestimmung des Spektrums wurde eine aus 12,9 mg Trinitro-benzolat hergestellte Lösung des Azulens in 16 cm³ Petroläther verwendet.

1, 2, 3-Trimethyl-azulen (IX) und 1, 2, 3-Trimethyl-(6)-carbonsäure(X).

α, β -Dimethyl- β -oxy-dihydro-zimtsäure-äthylester. Die Umsetzung von 150 g Acetophenon mit 100 g Zinkspänen und 236 g α -Brom-propionsäureäthylester in Äther lieferte nach der Aufarbeitung 237 g Oxy-ester; Sdp. 135–139° (11 mm)¹⁾.

α, β -Dimethyl-zimtsäure. Wasserspaltungsversuche aus dem Oxy-ester wurden mit Benzol-sulfosäure, Kaliumhydrogensulfat und mit Jod durchgeführt, wobei mit letzterem die besten Ausbeuten erhalten wurden. 192 g Oxy-ester wurden nach Zugabe von einigen Körnchen Jod während drei Stunden auf 140–160° erhitzt und dabei das gebildete Wasser abdestilliert. Nach der Aufarbeitung wurden bei der Destillation 166,5 g α, β -Dimethyl-zimtsäure-äthylester vom Sdp. 122–126° (12 mm) erhalten. Verseifung mit 600 cm³ 20-proz. wässrig-methanolischer Kalilauge ergab 137,5 g flüssige rohe Säuren. Eine Trennung der festen von der flüssigen Form²⁾ wurde nicht vorgenommen.

α, β -Dimethyl-dihydro-zimtsäure. 116 g rohe Dimethyl-zimtsäure wurden als Kaliumsalz mit Raney-Nickel (aus 23 g Legierung) in Wasser-Feinsprit hydriert. Nach Ansäuern und Abnutzen konnten 52 g α, β -Dimethyl-dihydro-zimtsäure krystallisiert erhalten werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation schmolz die Säure bei 132°.

3,812 mg Subst. gaben	10,348 mg CO ₂	und 2,726 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₄ O ₂	Ber. C 74,13	H 7,92%
	Gef. „	74,08 „, 8,00%

Die ölichen Anteile der Hydrierung beliefen sich nach der Destillation (157–162°; 10 mm) auf 43 g und zeigten sich bei der Nachhydrierung als fast gesättigt (Aufnahme: 300 cm³ H₂). Aus einer kleinen Menge dieses Präparates wurde ein Amid (Smp. 181–184°) erhalten, welches mit dem entsprechenden Derivat aus der festen Säure (Smp. 132°) identisch war.

2, 3-Dimethyl-indanon-(1). 60 g Dimethyl-dihydro-zimtsäure (Smp. 130–132°) wurden mit 50 cm³ Thionylchlorid in 40 cm³ absolutem Benzol durch einstündiges Kochen in das Säurechlorid übergeführt. Ausbeute: 62,2 g; Sdp. 112° (10 mm). Das Säurechlorid wurde, gelöst in 50 cm³ absolutem Ligroin, bei Zimmertemperatur unter Schütteln auf 50 g Aluminiumchlorid in 100 cm³ Ligroin getropft. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde noch 3 1/2 Stunden auf 50° erwärmt, mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Nach der weiteren Aufarbeitung konnten neben 1,7 g Ausgangssäuren 35 g Keton vom Sdp. 122–124° (11 mm) erhalten werden. Eine erneut destillierte Probe (116–117°; 10 mm) zeigte folgende Konstanten: d₄¹⁷ = 1,0402; n_D¹⁷ = 1,5449.

3,934 mg Subst. gaben	11,879 mg CO ₂	und 2,652 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₁₂ O	Ber. C 82,46	H 7,55%
	Gef. „	82,40 „, 7,54%

Das Semicarbazone wurde aus Alkohol umkristallisiert und schmilzt unscharf bei 199°.

3,792 mg Subst. gaben	9,182 mg CO ₂	und 2,305 mg H ₂ O
2,021 mg Subst. gaben	0,346 cm ³ N ₂	(19°, 727 mm)
C ₁₂ H ₁₅ ON ₃	Ber. C 66,33	H 6,96 N 19,34%
	Gef. „	66,08 „, 6,80 „, 19,14%

Ein durch analoge Cyclisation der nicht krystallisierten Anteile der Dimethyl-dihydro-zimtsäure erhaltenes Keton gab das gleiche Semicarbazone.

¹⁾ Vgl. H. Rupe, H. Steiger und F. Fiedler, B. **47**, 68 (1914); J. v. Braun, A. **451**, 46 (1927); L. Ruzicka und L. Ehmann, Helv. **15**, 145 (1932); H. Burton und C. W. Shoppee, Soc. **1935**, 1160; O. Blum-Bergmann, Soc. **1938**, 725; M. C. Kloetzel, Am. Soc. **62**, 1708 (1940).

²⁾ Vgl. H. Rupe, H. Steiger und F. Fiedler, B. **47**, 68 (1914); O. Blum-Bergmann, Soc. **1938**, 725.

1, 2, 3-Trimethyl-inden (VII). 23,3 g 2,3-Dimethyl-indanon (VI) wurden in 70 cm³ Äther mit einer *Grignard*-Lösung aus 30 g Methyljodid und 5,3 g Magnesiumspänen in einem Dreihalskolben bei Zimmertemperatur umgesetzt. Da während der Zugabe des Ketons ein Niederschlag ausfiel, musste stark gerührt werden. Nach vierstündigem gelindem Kochen wurde mit NH₄Cl und Eis zersetzt und aufgearbeitet. Es wurden 23,5 g eines teilweise krystallisierten Produktes erhalten. Eine Probe wurde aus Petroläther umkrystallisiert und ergab eine Verbindung vom Smp. 70–73°, in welcher das 1,2,3-Trimethyl-indanol-(1) vorliegen dürfte. Zur Vervollständigung der Wasserabspaltung wurde noch 2 Stunden mit etwas Jod auf 150° erhitzt. Nach Entfernen des Jods mit verdünnter Na₂S₂O₃-Lösung wurde das nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene Rohprodukt (20 g) destilliert. Die Mittelfraktion siedete bei 100–103° (11 mm); d₄¹⁵ = 0,9749; n_D¹⁵ = 1,5541.

3,606 mg Subst. gaben 12,007 mg CO₂ und 2,912 mg H₂O

C₁₂H₁₄ Ber. C 91,08 H 8,92%

Gef. „ 90,86 „, 9,03%

1, 2, 3-Trimethyl-indan (VIII). 17 g 1,2,3-Trimethyl-inden wurden mit *Raney*-Nickel in wenig Feinsprit hydriert und hernach destilliert; 13,2 g, Sdp. 94–96° (10 mm); d₄^{17,5} = 0,9360; n_D^{17,5} = 1,5218.

3,810 mg Subst. gaben 12,564 mg CO₂ und 3,422 mg H₂O

C₁₂H₁₆ Ber. C 89,94 H 10,06%

Gef. „ 89,99 „, 10,05%

Anlagerung von Diazo-essigester an das 1, 2, 3-Trimethyl-indan (VIII).

Zu 14 g 1,2,3-Trimethyl-indan wurden bei 130° 1,5 g Diazo-essigester zugetropft (30 Minuten) und dann die Temperatur im Verlauf von 4 Stunden auf 165° gesteigert. Diese Operation wurde mit 1,5 g Diazo-essigester wiederholt. Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum konnten 10,53 g unverändertes Trimethyl-indan abgetrennt werden. Der zurückgewonnene Kohlenwasserstoff wurde in analoger Weise noch dreimal umgesetzt. Es wurden schliesslich die erhaltenen 14,8 g zusammen im Hochvakuum destilliert, wobei 1,5 g Ausgangsmaterial, 8,5 g zwischen 80–150° siedendes Anlagerungsprodukt und 4,7 g Rückstand erhalten wurden.

Versetzung und Dehydrierung. Die 8,5 g Anlagerungsprodukte wurden mit 17 g 50-proz. wässriger Kalilaube und 40 cm³ Alkohol während 7 Stunden versetzt. Erhalten wurden 5,6 g dickflüssige Säuren und 0,88 g Neutralteile. Die Säuren wurden durch rasche Destillation mit freier Flamme über 500 mg 20-proz. Palladium-Kohle dehydriert. Das blaue Destillat wurde nach Aufnehmen in Petroläther dreimal mit 85-proz. Phosphorsäure behandelt¹⁾. Diese wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach Ausschütteln des Äther-Auszuges mit verdünnter Soda-Lösung und Wasser verblieben 580 mg neutrales Azulen, während aus dem Soda-Auszug durch Ansäuern und Ausäthern 680 mg Azulen-carbonsäure isoliert werden konnten.

1, 2, 3 -Trimethyl-azulen (IX). 580 mg rohes Trimethyl-azulen wurden mit 650 mg Trinitro-benzol in 1,1 g Trinitro-benzolat übergeführt. Diese wurden einmal aus Feinsprit umkrystallisiert und die erhaltenen 720 mg an Aluminiumoxyd zerlegt. Aus diesem Produkt wurden das Trinitro-benzolat und das Pikrat hergestellt²⁾.

Das 1, 2, 3-Trimethyl-azulen-trinitro-benzolat, schwarze Nadeln, schmolz bei 181–182°. Zur Analyse wurde 20 Stunden über CaCl₂ bei Normaldruck getrocknet.

3,889 mg Subst. gaben 8,546 mg CO₂ und 1,484 mg H₂O

2,990 mg Subst. gaben 0,292 cm³ N₂ (21°, 721 mm)

C₁₉H₁₇O₆N₃ Ber. C 59,53 H 4,47 N 10,96%

Gef. „ 59,97 „, 4,27 „, 10,75%

¹⁾ In der Petroläther-Schicht verblieben 610 mg neutrale und 800 mg saure Anteile.

²⁾ Zur Bestimmung des Spektrums wurde eine aus 11,5 mg Trinitro-benzolat hergestellte Lösung des Azulens in 16 cm³ Petroläther verwendet.

Das Pikrat schmolz bei 160° und wurde zur Analyse über CaCl_2 getrocknet.

3,772 mg Subst. gaben 7,917 mg CO_2 und 1,504 mg H_2O

2,587 mg Subst. gaben 0,245 $\text{cm}^3 \text{N}_2$ (21°, 727 mm)

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$ Ber. C 57,14 H 4,29 N 10,52%

Gef., 57,28 „, 4,46 „, 10,52%

Die 1, 2, 3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure (X) ist in Petroläther und Hexan unlöslich. Sie liess sich aus Alkohol umkristallisieren, in welchem Lösungsmittel die grünen Krystalle mit blau-violetter Farbe gelöst werden¹⁾. Die Säure schmolz im Vakuum bei 245°.

3,644 mg Subst. gaben 10,464 mg CO_2 und 2,192 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 78,48 H 6,59%

Gef., 78,38 „, 6,73%

Ein Trinitro-benzolat konnte nicht gefasst werden.

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

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

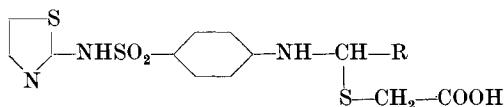
167. Zur Kenntnis der Thiazolidone-(4)

von H. Erlenmeyer und V. Oberlin

(28. VI. 47.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über Schiff'sche Basen, die aus tuberkulostatisch wirksamen aromatischen Aminen hergestellt worden waren. Im Zusammenhang mit biologischen Prüfungen interessierten wir uns für wasserlösliche Derivate solcher Schiff'scher Basen.

In der Reihe der Derivate der p-Aminobenzolsulfonamide konnte J. Druey³⁾ wasserlösliche Verbindungen erhalten, indem er die Schiff'schen Basen dieser Sulfonamide mit Mercaptancarbonsäuren, z. B. mit Thioglykolsäure, umsetzte. Einem solchen Reaktionsprodukt aus Cibazol kommt folgende Struktur zu.



Um die Möglichkeit einer Übertragung dieser Reaktion auf die eingangs erwähnten Amine zu prüfen, untersuchten wir vorerst mit

¹⁾ Zur Bestimmung des Spektrums wurde eine Lösung von 3,5 mg Säure in 16 cm^3 Feinsprit verwendet.

²⁾ H. Erlenmeyer, H. Lehr und H. Bloch, Helv. **28**, 1413 (1945).

³⁾ J. Druey, Helv. **27**, 1776 (1944); F. P. 895 676, 10. 3. 43.