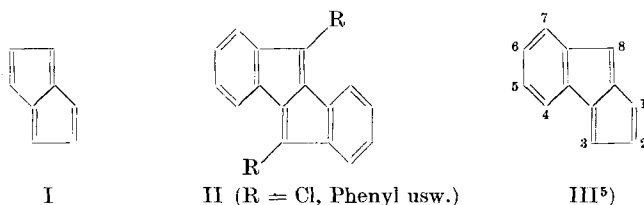


133. Über 1,2,3,8-Tetrahydro-benz[a]pentalenon-(1)

von H. Dahn.

(25. IV. 51.)

Der noch unbekannte Kohlenwasserstoff Pentalen (I) stellt eine in theoretischer Hinsicht recht interessante Substanz dar. Die Frage, ob dieses durch seine Bindungsverhältnisse in die ebene Lage gezwungene Analogon des Cyclo-octatetraens aromatischen Charakter besitzt, ist schon mehrfach Gegenstand theoretisch-physikalischer Betrachtungen gewesen. Während die quantentheoretischen Berechnungen beträchtliche Resonanzenergien von 25 bis 50 kcal/Mol voraussagten¹⁾ (vgl. Benzol 39 kcal), deuten die spärlichen chemisch-experimentellen Befunde eher in entgegengesetzter Richtung: *Barrett & Linstead*²⁾ gelang es nicht, durch Dehydrierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs Pentalan oder eines seiner Derivate zum System I zu kommen; den gleichen Misserfolg berichteten *Baker & Jones*³⁾ von Dehydrierungsversuchen am Benzpentalan. Die einzige bisher bekannte Gruppe von Pentalenderivaten sind die *Brand'schen*⁴⁾ „Diphen-succindadiene“ (Dibenz-pentalene, II); in diesen Verbindungen weisen die mittleren Doppelbindungen eher olefinisches als aromatisches Verhalten auf, trotz der Stabilisierung durch die beiden anellierten Benzolkerne.



Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich damit, Zwischenprodukte zur Herstellung eines Monobenz-pentalens⁵⁾ (III) leichter zugänglich zu machen. Verbindungen mit dem Doppelbindungssystem

¹⁾ *D. P. Craig & A. Maccoll*, *Nature* **161**, 481 (1948); *Soc.* **1949**, 964; *R. D. Brown*, *Trans. Far. Soc.* **45**, 296 (1949); **46**, 146 (1950). Vgl. jedoch *C. A. Coulson & G. S. Rushbrooke*, *Proc. Cambr. Philos. Soc.* **36**, 193 (1940).

²⁾ *J. W. Barrett & R. P. Linstead*, *Soc.* **1936**, 611.

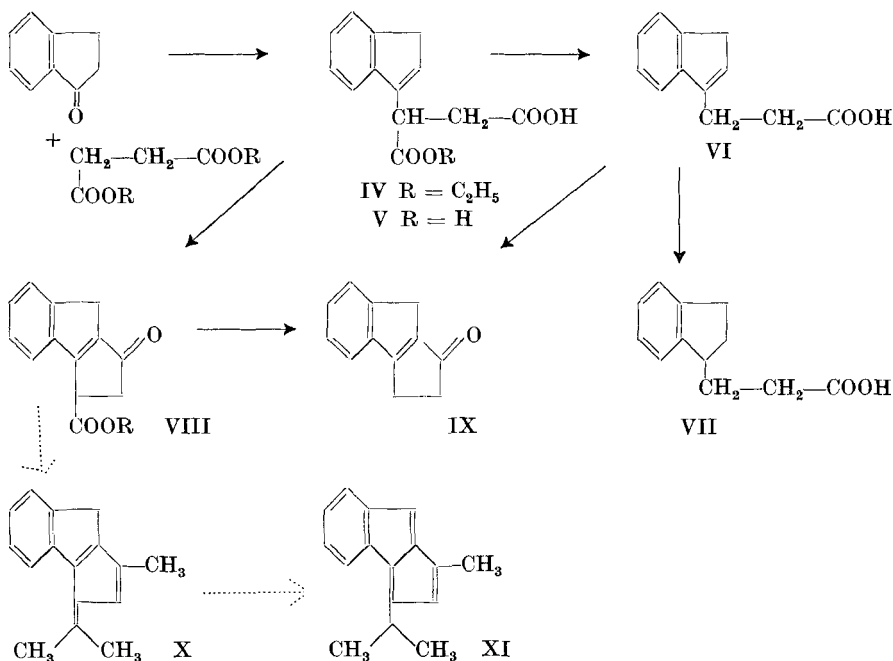
³⁾ *W. Baker & P. G. Jones*, *Soc.* **1951**, 787.

⁴⁾ *K. Brand*, *B.* **45**, 3071 (1912); *K. Brand & H. Ludwig*, *B.* **53**, 809 (1920); *K. Brand & F. W. Hoffmann*, *B.* **53**, 815 (1920); *K. Brand & K. O. Müller*, *B.* **55**, 601 (1922); *K. Brand & W. Mühl*, *J. pr. [2]* **110**, 1 (1925); *K. Brand & W. Hennig*, *B.* **81**, 382, 387 (1948).

⁵⁾ Bezifferung nach *A. Patterson & A. Capell*, *Ringindex* Nr. 1458. Wir ziehen die Bezeichnung Benzpentalen dem ebenso korrekten Namen Cyclopentinden vor.

des Benzpentalens sind noch nicht bekannt, und auch hydrierte Derivate mit dem Kohlenstoffgerüst III sind noch wenig untersucht worden¹⁾. Bei der möglichen Empfindlichkeit des Systems III sollte bei einer Synthese möglichst von Dehydrierungsreaktionen abgesehen werden.

Zur Herstellung des Kohlenstoffgerüsts wählten wir die *Johnson'sche Methode*²⁾ der Angliederung eines 5-Ringes an ein bestehendes Ringsystem: ein Ringketon wird in der von *Johnson* modifizierten *Stobbe'schen Synthese*³⁾ mit Bernsteinester kondensiert, und die entstandene ungesättigte Säure wird cyclisiert. Während diese Reaktion mit Cyclopentanon kaum zu erzwingen ist⁴⁾, gelang es uns, sie beim Indanon-(1) in Gegenwart von Kalium-tert. butylat in tert. Butylalkohol durchzuführen. Ein grösserer Überschuss an Bernsteinester verbesserte die Ausbeute. Nach Ansäuern und Reinigen liessen sich 30% der Theorie an 1-[Inden-(1)-yl]-bernsteinsäure-monoäthylester (IV) vom Smp. 112,5–113,5° isolieren.



Die durch punktierte Pfeile markierten Umsetzungen konnten nicht realisiert werden.

¹⁾ Frühere Versuche: *N. N. Chatterjee*, J. Ind. Chem. Soc. **15**, 211 (1938); *W. Baker & G. Leeds*, Soc. **1948**, 974; *W. Baker & P. G. Jones*, Soc. **1951**, 787.

²⁾ *W. S. Johnson, A. Goldman & W. P. Schneider*, Am. Soc. **67**, 1357 (1945); *W. S. Johnson, H. C. E. Johnson & J. W. Petersen*, Am. Soc. **67**, 1360 (1945); *W. S. Johnson & J. W. Petersen*, Am. Soc. **67**, 1366 (1945); *W. S. Johnson, A. McCloskey & D. Dunnigan*, Am. Soc. **72**, 514 (1950).

³⁾ *H. Stobbe*, A. **282**, 280 (1894); **308**, 67 (1899).

⁴⁾ *H. Stobbe*, B. **32**, 3354 (1899); J. pr. [2] **89**, 329 (1914).

Die Struktur des Halbesters IV ergab sich aus seinen Reaktionen. Mit Hilfe des UV.-Absorptionsspektrums konnte die endocyclische Lage der Doppelbindung nachgewiesen werden: Formel IV zeigt das chromophore System des Indens oder Propenylbenzols; bei exocyclischer Lage der Doppelbindung (XII) müsste sich dagegen das längere konjugierte System der Zimtsäure bemerkbar machen. Tabelle 1 zeigt, dass das Spektrum von IV (Fig. 1) dem des Indens und des Propenylbenzols sehr ähnelt.

Tabelle 1.

Absorptionsspektren (in Alkohol).

	Vorbande $\lambda(m\mu)$ $\log \epsilon$		Hauptbande $\lambda(m\mu)$ $\log \epsilon$	
Zimtsäure ¹⁾	—		282	4,30
Propenylbenzol ¹⁾ . .	284	3,01	249	4,17
Inden ¹⁾	280	2,68	249	3,97
IV	279	2,80	252	3,98
V	280	2,76	252	3,95
VI	280	2,83	250	3,99

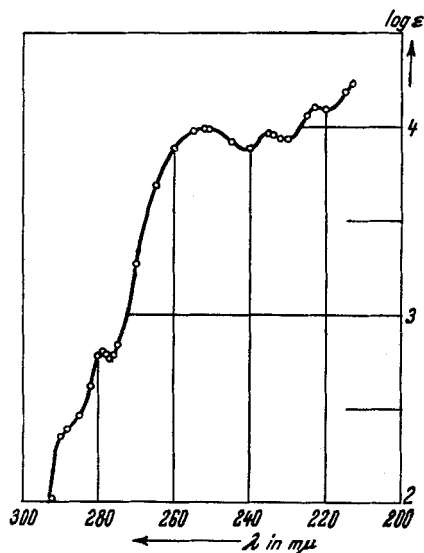


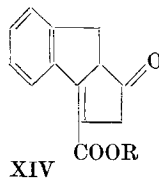
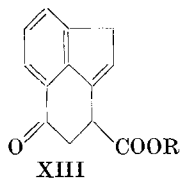
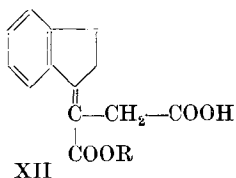
Fig. 1.

Absorptionsspektrum von Indenyl-bernsteinsäure-monoäthylester (IV) (in Alkohol).

Der Halbester reagierte in Übereinstimmung mit Formel IV mit Tetranitromethan und addierte Brom in Chloroformlösung sehr leicht;

¹⁾ T. W. Campbell, S. Linden, S. Godshalk & W. G. Young, Am. Soc. **69**, 880 (1947).

nach Stobbe¹⁾ ist dies für Stoffe vom Typ der Alkylenbrenzweinsäuren (analog IV) charakteristisch, im Gegensatz zu den isomeren Itaconsäuren (analog XII).



Durch Einwirkung von methanolischem Kaliumhydroxyd bei Zimmertemperatur wurde IV zu 1-[Inden-(1-yl)]-bernsteinsäure (V) vom Smp. 172—174° verseift. Das Spektrum der Dicarbonsäure V war mit dem des Halbesters praktisch identisch (Tab. 1), ein Zeichen dafür, dass die Doppelbindung, im Gegensatz zu früheren Ergebnissen²⁾, ihre endocyclische Lage beibehalten hat. Dies dürfte u.a. mit der relativ milden Verseifungsmethode zusammenhängen³⁾.

Bei Kochen mit Eisessig und starker Salzsäure wurde der Halbester IV gleichzeitig verseift und decarboxyliert. In der entstandenen 3-[Inden-(1'-yl)-(1')]-propionsäure (VI) lag die Doppelbindung, wie sich aus dem Absorptionsspektrum ergab (Tab. 1), erwartungsgemäss immer noch endocyclisch. Durch Hydrierung wurde aus der Indenylpropionsäure (VI) die bereits auf anderem Wege hergestellte⁴⁾ 3-[Indanyl-(1')]-propionsäure (VII) erhalten, die zur Bestätigung noch in ihr ebenfalls bekanntes Amid übergeführt wurde. Diese Umsetzung bildete eine weitere Stütze für die Formulierung des Halbesters IV. Die Indanylpropionsäure VII zeigte nur noch eine auf den Benzolkern zurückzuführende Absorptionsbande bei 266/259 m μ (log ϵ ca. 3,0) sowie Endabsorption.

Im Halbester IV mit Zinkchlorid in Eisessig-Essigsäureanhydrid⁵⁾ den Fünfring zu schliessen gelang nicht. Dagegen liess sich der Ringchluss nach einer von Bachmann⁶⁾ angegebenen Methode durchführen: IV wurde mit Oxalylchlorid oder Thionylchlorid in Benzol in das Säurechlorid verwandelt⁷⁾, und dieses nach Entfernen des überschüssigen Chlorierungsmittels mit Zinn(IV)-chlorid in Benzol bei Zimmertemperatur cyclisiert. Auf diese Weise liessen sich 37% der Theorie an 1-Oxo-1, 2, 3, 8-tetrahydro-benz[a]pentalen-carbonsäureäthylester-(3)

¹⁾ H. Stobbe, A. **308**, 67 (1899).

²⁾ Vgl. Pl. A. Plattner & G. Büchi, Helv. **29**, 1608 (1946); W. S. Johnson, C. E. Davis, R. H. Hunt & G. Stork, Am. Soc. **70**, 3021 (1948).

³⁾ Vgl. R. P. Linstead, Soc. **1927**, 362.

⁴⁾ J. v. Braun & J. Reutter, B. **59**, 1922 (1926).

⁵⁾ L. F. Fieser & E. B. Hershberg, Am. Soc. **59**, 1028 (1937); W. S. Johnson, H. C. E. Johnson & J. W. Petersen, Am. Soc. **67**, 1360 (1945).

⁶⁾ W. E. Bachmann, W. Cole & A. L. Wilds, Am. Soc. **62**, 824 (1940).

⁷⁾ Durch Hydrolyse mit wässrigem Aceton liess sich aus dem Chlorid das Ausgangsmaterial regenerieren, wodurch Umlagerungen in dieser Stufe ausgeschlossen waren.

(VIII) vom Smp. 112–114° gewinnen; das Keton wurde durch Semi-carbazon und Dinitrophenylhydrazon charakterisiert. Dass der Ringschluss zur olefinischen Doppelbindung (\rightarrow VIII) und nicht zum Benzolkern (\rightarrow XIII) hin erfolgte, wurde durch oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat bewiesen, der in 58% Ausbeute Phtalsäure lieferte; Hemimellithsäure, die aus XIII hätte entstehen müssen, konnte nicht aufgefunden werden.

Im Ringschlussprodukt war nur noch die Lage der Doppelbindung zweifelhaft. Das Absorptionsspektrum mit $\lambda_{\max} = 296 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,26$ (Fig. 2) konnte zwischen VIII und dem Isomeren XIV nicht entscheiden, da sich die zugrunde liegenden chromophoren Systeme des Benzalacetons ($\lambda = 282 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,36$) bzw. der Zimtsäure ($\lambda = 282 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 4,30$) nicht genügend voneinander unterscheiden. Die Entscheidung, dass VIII richtig war, ergab sich aus der anschliessenden Reaktionsstufe: bei der Decarbäthoxylierung des Ketoesters VIII entstand 1-Oxo-1,2,3,8-tetrahydro-benz[a]pentalen (IX) vom Smp. 138–140°. Die Absorptionsspektren von VIII und IX glichen sich so sehr, dass Identität der chromophoren Gruppe gegeben war (Fig. 2); dies war nur möglich, wenn die Carbäthoxylgruppe wie in Formel VIII keine Konjugation zeigte.

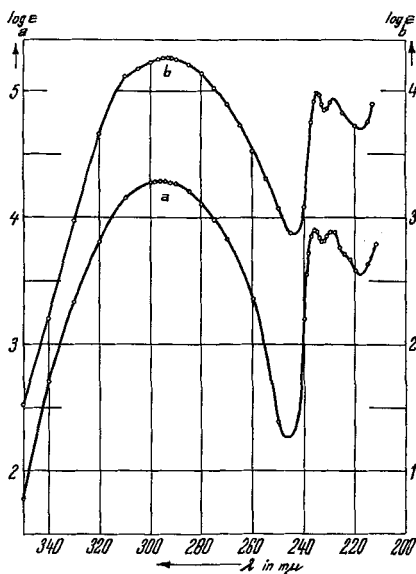


Fig. 2.

Absorptionsspektren von Oxo-tetrahydro-benzpentalen-carbonester (VIII) (a) und von Oxo-tetrahydro-benzpentalen (IX) (b) (in Alkohol).

Zum Ringketon IX gelangte man auch auf etwas anderem Wege, indem Indenylpropionsäure (VI) mit Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt und mit SnCl_4 in der angegebenen Weise cyclisiert wurde.

Als letzte Stufe der beabsichtigten Synthese eines Benzpentalen-derivates war eine Reaktion mit *Grignard*'schem Reagens vorgesehen. Überschüssiges CH_3MgBr sollte die Carbäthoxylgruppe sowie die Keto-Gruppe des Ketoesters VIII in tertiäre Alkoholgruppen verwandeln, die leicht Wasser abspalten und das Fulvenderivat X liefern sollten. X hätte bereits die für die Benzpentalenstruktur nötigen drei Doppelbindungen besessen; bei dieser Synthese wäre also keine Dehydrierung erforderlich gewesen. Falls das Pentalensystem (I) merkliche Resonanzenergie besitzt, war zu erwarten, dass das Fulven X leicht in 1-Methyl-3-isopropyl-benzpentalen (XI) umzulagern wäre. — Die Umsetzung des Ketoesters VIII mit CH_3MgBr führte zu einer intensiv permanganatfarbenen Lösung, die bei der Zersetzung braunes amorphes Material lieferte. Dieses war in den meisten Lösungsmitteln sehr gut löslich, liess sich jedoch nicht kristallisieren und auch im Hochvakuum nicht sublimieren. Die Analysenwerte stimmten ungefähr auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (hydroxylfrei). Möglicherweise war Polymerisation eingetreten. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid erhalten. Dieses vorläufige Ergebnis scheint zwar gegen einen aromatischen Charakter des Pentalensystems zu sprechen, kann aber nicht als Beweis betrachtet werden.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für wertvolle Ratschläge.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert.

1,1-[Inden-(1)-yl]-bernsteinsäure-monoäthylester (IV). In einem trockenen Kolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler wurden 4,0 g Kalium (0,10 Mol) durch Erwärmen im Stickstoffstrom in 70 cm³ trockenem tert. Butanol gelöst. Nach Erkalten wurde in 10 Minuten eine Lösung von 13,2 g Indanon (0,10 Mol) in 50 cm³ Bernsteinsäure-diäthylester (0,30 Mol) zugetropft; es wurde mit 10 cm³ tert. Butanol nachgespült. Die Lösung färbte sich während des Eintropfens braun, dann dunkelgrün; äussere Kühlung erwies sich als unnötig. Nach beendetem Eintropfen wurde 45 Minuten im Stickstoffstrom unter Rückfluss gekocht (Badtemperatur 120—130°). Die erkaltete dunkelgrüne Lösung wurde mit 2-n. Salzsäure angesäuert, wobei sie tiefbraun wurde, und durch Einengen im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dann wurde ausgeäthert, der Äther dreimal mit je 100 cm³ Wasser gewaschen und 10mal mit je 100 cm³ NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Der von den Säuren befreite Äther enthielt noch neutrale Substanzen, aus denen sich beträchtliche Mengen Anhydro-bis- α -hydrindon, das normale Kondensationsprodukt aus 2 Molekeln Indanon, isolieren liessen. Aus Alkohol umkristallisiert; Doppel-Smp. 130°/142—143° (Lit.¹⁾ 143°).

Die vereinigten NaHCO_3 -Extrakte wurden angesäuert und ausgeäthert; der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbes Öl, das rasch erstarrte. Rohausbeute 12—15 g. Nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 7,7 g hellgelbe Kristalle vom Smp. 112,5—113,5° (Ausbeute 30%; der Rest blieb ölig). Zur Analyse wurde bei 60°/0,01 mm getrocknet.

3,595 mg Subst. gaben 9,083 mg CO_2 und 1,941 mg H_2O
 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ Ber. C 69,21 H 6,19% Gef. C 68,95 H 6,04%

¹⁾ F. S. Kipping, Soc. 65, 497 (1894).

Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; bei 120°/0,008 mm liess sie sich sublimieren. Brom in CHCl_3 wurde rasch verbraucht, ebenso KMnO_4 in sodaalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur. Mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung. Absorptionsspektrum siehe Figur 1.

2, 1-[Inden-(1)-yl]-bernsteinsäure (V). 0,5 g Halbester IV in 20 cm³ Methanol wurden mit 1 cm³ 50-proz. wässriger KOH versetzt. Nach 50 Stunden Stehen bei 20° wurde die braune Lösung im Vakuum stark eingengt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert; 0,38 g braunes Öl hinterblieben, die aus Benzol-Petroläther-Methanol (15:15:1) 100 mg farblose Blättchen oder Körner vom Smp. 172–174° (Nadelbildung ab 160°) lieferten. Zur Analyse wurde 3 Stunden bei 60°/0,01 mm getrocknet.

3,819 mg Subst. gaben 9,250 mg CO_2 und 1,820 mg H_2O

4,784 mg Subst. verbr. 4,320 cm³ 0,01-n. NaOH

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ Ber. C 67,21 H 5,21% Äq.-Gew. 116,1

Gef. „ 66,06 „ 5,33% „ 110,8

Die Substanz war in Essigester und Alkohol mässig, in Benzol und Chloroform schwer löslich. Sie liess sich nicht unzersetzt im Hochvakuum sublimieren. Absorptionsspektrum siehe Tabelle 1.

3, 3-[Inden-(1')-yl-(1')]-propionsäure (VI). 2,10 g Halbester IV wurden mit 20 cm³ Eisessig, 10 cm³ konz. HCl und 10 cm³ Wasser unter Rückfluss gekocht. Nach 8 Stunden war die Gasentwicklung nicht mehr merklich. Die gelbbraune Lösung wurde über Nacht bei 20° stehengelassen, wobei sich 0,49 g zähe braune Tropfen ausschieden. Die überstehende Lösung wurde in 100 cm³ Wasser gegeben und der Niederschlag nach Stehen über Nacht bei 0° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet; 0,87 g farblose Kristalle. Die wässrige Mutterlauge wurde mit Äther extrahiert; dieser lieferte nach Waschen, Trocknen und Abdestillieren 0,15 g Kristalle. Alle Fraktionen wurden bei 160°/0,02 mm sublimiert. Zur Analyse wurde aus wenig Benzol umkristallisiert und nochmals sublimiert, worauf der Smp. bei 123–124° konstant war.

3,776 mg Subst. gaben 10,614 mg CO_2 und 2,230 mg H_2O

6,480 mg Subst. verbr. 3,389 cm³ 0,01-n. NaOH

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 76,51 H 6,43% Äq.-Gew. 188,1

Gef. „ 76,71 „ 6,61% „ 191,2

Die Substanz reagierte mit Tetranitromethan und mit Brom in CHCl_3 . Sie war in Methanol sehr leicht, in Benzol gut löslich. Absorptionsspektrum siehe Tabelle 1.

4, 3-[Indanyl-(1')]-propionsäure (VII). 190 mg Indenylpropionsäure VI wurden in 15 cm³ Alkohol mit 50 mg 10-proz. Palladium-Kohle hydriert. Nach 10 Minuten war die Wasserstoffaufnahme mit 25 cm³ (korr.; ber. 23 cm³) beendet. Es wurde vom Katalysator abgesaugt und das Lösungsmittel abgedampft. Das verbliebene Öl kristallisierte rasch zu farblosen Blättchen, die zweimal aus Petroläther umkristallisiert wurden. Smp. 49–50° (Lit.¹⁾ 50°). Zur Analyse wurde 15 Stunden bei 20°/0,01 mm getrocknet.

3,844 mg Subst. gaben 10,640 mg CO_2 und 2,513 mg H_2O

5,965 mg Subst. verbr. 3,121 cm³ 0,01-n. NaOH

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ Ber. C 75,75 H 7,42% Äq.-Gew. 190,1

Gef. „ 75,53 „ 7,32% „ 191,2

Die Substanz war in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Sie liess sich im Hochvakuum sublimieren. Das in üblicher Weise aus der Säure über das Chlorid bereitete Amid schmolz nach Sublimation (80°/0,01 mm) bei 90–92° (Lit.¹⁾ 90°.

5, 1-Oxo-1,2,3,8-tetrahydro-benz[a]pentalen-carbonsäure-äthylester-(3) (VIII). 2,0 g Indenylbernsteinsäure-halbester (IV) wurden durch Abdestillieren von 5 cm³ Benzol getrocknet, in 20 cm³ Benzol gelöst und mit 6 cm³ SOCl_2 1 ½ Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde im Vakuum von Lösungsmittel

¹⁾ J. v. Braun & J. Reutter, B. 59, 1922 (1926).

und SOCl_2 befreit. Der verbliebene braune Sirup¹⁾ wurde in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit 20 cm^3 einer 30-proz. Lösung von SnCl_4 in Benzol bei 20° stehengelassen; es schied sich ein schwarzes Harz ab. Nach 6 Stunden wurde das Harz durch Zusatz von 5 cm^3 Alkohol zur Mischung in Lösung gebracht, durch Eiswasser zersetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde gründlich mit verd. Salzsäure, Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben $1,35 \text{ g}$ rotbraunes, rasch kristallisierendes Öl. Die Kristalle wurden bei $70^\circ/0,01 \text{ mm}$ sublimiert und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. $0,70 \text{ g}$ ($= 37\%$) farblose Kristalle, Smp. $112\text{--}114^\circ$. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

4,013 mg Subst. gaben $10,874 \text{ mg CO}_2$ und $2,000 \text{ mg H}_2\text{O}$
 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber. C 74,36 H 5,83% Gef. C 73,95 H 5,58%

Die Substanz war in den meisten Lösungsmitteln sehr gut, in warmem Petroläther merklich löslich. Absorptionsspektrum siehe Figur 2. Statt Thionylchlorid liess sich zur Herstellung des Säurechlorids ebenso gut Oxalylchlorid verwenden. Es war ohne Einfluss auf die Ausbeute, ob das Säurechlorid zur SnCl_4 -Lösung gegeben wurde oder umgekehrt und ob dabei gekühlt wurde. Kürzere Reaktionszeit verschlechterte die Ausbeute, längere verbesserte sie nicht. Erwärmen war ungünstig. Schaltete man in die Reinigungsoperation die Verwendung von Girard's Reagens T ein, so kam man, besonders bei Mutterlaugenfraktionen, rascher zu sauberen Produkten; die Ausbeute änderte sich nicht. Aus den alkalischen Extrakten liessen sich ansehnliche Mengen saurer Substanzen gewinnen, die noch nicht näher untersucht wurden. Aus dem Neutralteil konnte nach der Sublimation ein in geringen Mengen vorkommendes Nebenprodukt gewonnen werden, das ebenfalls noch nicht aufgeklärt ist.

Semicarbazon. 45 mg Ketoester VIII wurden in $1,5 \text{ cm}^3$ Methanol gelöst und mit einer Lösung von Semicarbazid-acetat (aus 110 mg Semicarbazid-HCl und 140 mg Natriumacetat, $3\text{H}_2\text{O}$) in $1,5 \text{ cm}^3$ Methanol über Nacht stehengelassen. Die 30 mg abgetrennten Kristalldrüsen wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und mehrmals aus abs. Alkohol umkristallisiert. Farblose verwachsene Prismen, Smp. $199\text{--}200,5^\circ$ (Zers.). Zur Analyse wurde 2 Stunden bei $80^\circ/0,01 \text{ mm}$ getrocknet.

3,718 mg Subst. gaben $8,778 \text{ mg CO}_2$ und $1,900 \text{ mg H}_2\text{O}$
 2,291 mg Subst. gaben $0,280 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° , 746 mm)
 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ Ber. C 64,19 H 5,73 N 14,05%
 Gef. „ 64,43 „ 5,72 „ 13,83%

Dinitro-phenylhydrazon. 40 mg Ketoester VIII wurden in 1 cm^3 Methanol mit einer Lösung von 150 mg Dinitrophenylhydrazin in $0,4 \text{ cm}^3$ konz. HCl und 3 cm^3 Methanol kurz aufgeköcht und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der rote Niederschlag (45 mg) wurde abgesaugt und zweimal aus Benzol-Chloroform (1:1) umkristallisiert. Smp. $215\text{--}216^\circ$. Zur Analyse wurde 4 Stunden bei $80^\circ/0,01 \text{ mm}$ getrocknet.

4,230; 3,960 mg Subst. gaben $9,590$; $8,975 \text{ mg CO}_2$ und $1,745$; $1,595 \text{ mg H}_2\text{O}$
 3,171 mg Subst. gaben $0,347 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (23° , 733 mm)
 $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$, $\frac{1}{2} \text{ C}_6\text{H}_6$ Ber. C 62,30 H 4,59 N 12,15%
 Gef. „ 61,87; 61,85 „ 4,51; 4,51 „ 12,17%

6, 1-Oxo-1,2,3,8-tetrahydro-benz[a]pentalen (IX). a) Aus Indenyl-propionsäure (VI): $0,61 \text{ g}$ Indenyl-propionsäure (VI) wurden mit 10 cm^3 einer 25-proz. Lösung von Oxalylchlorid in Benzol 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Von der braunschwarzen Lösung wurden Lösungsmittel und überschüssiges Reagens im Vakuum abgedampft. Der zähe Rückstand wurde in 5 cm^3 Benzol aufgenommen und unter Eiskühlung mit 8 cm^3 einer 27-proz. Lösung von SnCl_4 in Benzol versetzt. Dabei schied sich ein schwarzes Harz ab. Nach 7 Stunden Stehen bei 20° wurde dekantiert, das Harz durch Zusatz von 20 cm^3 Alkohol und 3 cm^3 Benzol gelöst und beide Lösungen mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Es wurde ausgeäthert, der Äther gründlich mit 2-n. HCl, Wasser und

¹⁾ Durch Hydrolyse des Säurechlorids mit wässrigem Aceton liess sich die Säure IV zurückgewinnen.

Sodalösung gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieben 310 mg bräunliche Kristalle, in Äther schwer löslich. Zur Reinigung wurde bei 70°/0,02 mm sublimiert, das Sublimat mit Äther gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Nadeln, Smp. 138–140° (Umwandlung in Prismen bei 110–130°). Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,968 mg Subst. gaben 12,354 mg CO₂ und 2,120 mg H₂O
 C₁₂H₁₀O₂ Ber. C 84,68 H 5,92% Gef. C 84,96 H 5,98%

Absorptionsspektrum siehe Figur 2.

b) Aus Ketoester VIII: 190 mg Ketoester VIII, 2 cm³ Eisessig, 1 cm³ konz. HCl und 1 cm³ Wasser wurden 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wurde die rote Lösung mit Wasser versetzt und ausgeäthert, der Äther mit Wasser und Sodalösung gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es verblieben 30 mg hellbräunliche Kristalle, die zur Reinigung bei 70°/0,02 mm sublimiert, mit Äther gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert wurden. Farblose Nadeln, Smp. 138–140° (Umwandlung bei 110–130°). Die Mischprobe mit der durch Ringschluss aus Indenyl-propionsäure (VI) gewonnenen Substanz IX gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Semicarbazon. 70 mg IX wurden in 3 cm³ Methanol warm gelöst und mit Semicarbazid-acetat (aus 110 mg Semicarbazid-HCl und 140 mg CH₃COONa, 3 H₂O) in 2 cm³ Methanol über Nacht stehengelassen. Der gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen: 55 mg. Aus Chloroform-Essigester, dann aus Eisessig umkristallisiert, mit Methanol gewaschen: Verwachsene Prismen, Smp. 233–235° (Zers.). Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 80°/0,01 mm getrocknet.

2,860 mg Subst. gaben 7,215 mg CO₂ und 1,445 mg H₂O
 1,310 mg Subst. gaben 0,217 cm³ N₂ (27°, 742 mm)
 C₁₃H₁₃ON₃ Ber. C 68,69 H 5,77 N 18,50%
 Gef. „ 68,84 „ 5,65 „ 18,40%

Die Substanz war in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Essigester und Chloroform lösten in der Hitze ein wenig, Eisessig löste gut.

7. Oxydativer Abbau des Ketoesters VIII. 100 mg Ketoester VIII wurden in 30 cm³ Aceton (stabilisiert) mit 850 mg KMnO₄ (ber. Menge) unter Rückfluss gekocht. Als nach 2 Stunden alles KMnO₄ verbraucht war, wurde mit 2-n. H₂SO₄ angesäuert und durch Erwärmen mit 70 mg KMnO₄ nachoxydiert. Nach Verschwinden der roten Farbe wurde das Aceton soweit wie möglich abdestilliert und der Braunstein durch Zugabe von wenig festem NaHSO₃ in Lösung gebracht. Die farblose Lösung wurde mit Äther extrahiert, dieser mit Wasser gewaschen und mit verd. Sodalösung extrahiert. Der Sodaextrakt wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein kristalliner Rückstand, der nach Waschen mit 10 cm³ Chloroform farblos war: 40 mg = 58% der Theorie. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 0,5 cm³ Wasser lag der Schmelzpunkt bei 195–200°. Die Mischprobe mit authentischer Phtalsäure schmolz ebenso.

Eine Probe rasch erhitzt lieferte Anhydrid, Smp. 123–128°. Die Mischprobe mit authentischem Phtalanhydrid zeigte keine Depression.

8. Umsetzung des Ketoesters VIII mit CH₃MgBr. Zu einer Lösung aus 2,0 g Magnesium (82 mMol) und Brommethan in Äther wurden 500 mg Ketoester VIII (2,1 mMol) in 20 cm³ Benzol getropft. Die Lösung wurde dabei dunkelbraun. Der Äther wurde grössenteils abgedampft und die Lösung 5 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sie permanganatfarben wurde. CH₃MgBr blieb im Überschuss. Nach Erkalten wurde unter Durchleiten von Stickstoff und Kühlung auf –20° mit 30-proz. NH₄Cl-Lösung zersetzt und unter Einleiten von CO₂ ausgeäthert. Der gewaschene Äther hinterliess nach Trocknen und Abdampfen einen braunen Lack. Dieser wurde mit insgesamt 1 l Petroläther ausgekocht; die über Al₂O₃ filtrierte Petrolätherlösung wurde auf ca. 50 cm³ eingengt und gekühlt, worauf die ausgefallenen braunen Flocken abgesaugt wurden. Nach nochmaligem Umlösen aus Petroläther lag der Smp. bei 125–135°.

3,769; 4,088 mg Subst. gaben 11,150; 11,970 mg CO₂ und 2,290; 2,510 mg H₂O
 C₁₆H₁₈O₂ Ber. C 79,97 H 6,72% Gef. C 80,73; 79,90 H 6,80; 6,87%

Die Substanz liess sich im Hochvakuum nicht unzersetzt sublimieren. In den meisten Lösungsmitteln war sie sehr leicht, in Petroläther schwer löslich. Aus Petroläther liess sie sich mit roter Farbe in 85-proz. H_3PO_4 ziehen; bei Verdünnen mit Wasser ging sie wieder in Petroläther. Aus Petrolätherlösung wurde sie an Al_2O_3 nicht merklich adsorbiert. Durch Liegen an der Luft trat keine Veränderung ein.

Die *Zerewitinoff*'sche Reaktion (in Anisol) lieferte kein Methan. Ein Verseifungsversuch durch Kochen mit methanolischer KOH lieferte nur Schmierer, ebenso ein Acetylierungsversuch mit Acetanhydrid-Pyridin. Mit Tetranitromethan konnte keine Farbvertiefung der gelben CHCl_3 -Lösung konstatiert werden. Mit Brom in CHCl_3 trat eine Farbvertiefung ein; Brom wurde jedoch auch in kleinen Mengen nicht momentan verbraucht; nach 5 Minuten Stehen begann eine HBr-Entwicklung. Wasserstoff wurde bei Zimmertemperatur weder bei Anwesenheit von Palladiumkohle noch von *Raney*-Nickel aufgenommen (alkoholische Lösungen).

Zusammenfassung.

Indanon-(1) wurde nach *Stobbe-Johnson* mit Bernsteinester zu Indenylbernsteinsäure-halbesther (IV) kondensiert und dieser über das Säurechlorid mit SnCl_4 zu Oxo-tetrahydro-benzpentalen-carbonester (VIII) cyclisiert. Diese Reaktionsfolge bietet einen einfachen Weg zum Kohlenstoffgerüst des Benzpentalens. Durch Decarbäthoxylierung wurde Oxo-tetrahydro-benzpentalen (IX) erhalten. Versuche, durch Umsetzung des Ketoesters VIII mit CH_3MgBr zu Verbindungen mit dem Doppelbindungssystem des Benzpentalens (III) zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

134. Über die epimeren 7-Brom-cholesterylester und die Konfiguration der C-7-Substituenten in der Cholesterinreihe

von H. Schaltegger und F. X. Müllner.

(19. IV. 51.)

In einer vorhergehenden Abhandlung wurde erwähnt¹⁾, dass bei der direkten Bromierung von Cholesterylbenzoat mit Brom und Licht 7-Brom-benzoate mit zu hohem Bromgehalt gefunden wurden, was auf Bildung einer lockeren Additionsverbindung von Bromwasserstoff mit 7-Brom-cholesterylbenzoat zurückzuführen ist. *Kendall* und Mitarbeiter²⁾ beschreiben ein 3 α -Oxy-12-brom- $\Delta^{9,11}$ -methyl-cholenat, gleichfalls ein „Allylbromid“, welches mit Bromwasserstoff zusammen im Molverhältnis 2:1 kristallisiert. Unsere 7-Brom-cholesterylbenzoate kristallisieren mit variablem HBr-Gehalt, der sich leicht nachweisen lässt.

¹⁾ H. Schaltegger, *Helv.* **33**, 2101 (1950).

²⁾ V. R. Mattox, R. B. Turner, L. L. Engel, B. F. McKenzie, W. F. McGuckin & E. C. Kendall, *J. Biol. Chem.* **164**, 569 (1946).