VII. 1-Phenyl-2-methyl-3.5-bis-styryl-pyrazolium-jodid

Analog I aus 1 g 1-Phenyl-2.3.5-trimethyl-pyrazoliumjodid und 2 g frisch destilliertem Benzaldehyd. Elfenbeinfarbene Nadelchen. Schmp. 237°.

$C_{26}H_{23}N_2J$. Ber.: C 63,67, H 4,69, N 5,71.
Gef.: C 63,51, H 4,70, N 5,65.

VIII. 1-Phenyl-2-methyl-3.5-bis-methoxystyryl-pyrazolium-jodid

Analog I aus 1 g 1-Phenyl-2.3.5-trimethyl-pyrazoliumjodid und 2 g Anisaldehyd. Feine blaßgelbe Nadelchen. Schmp. 246°.

$C_{28}H_{27}O_2N_2J$. Ber.: C 61,09, H 4,09, N 5,71.
Gef.: C 61,01, H 4,70, N 5,61.

IX. 1-Phenyl-2-methyl-3.5-bis-dimethylaminostyryl-pyrazolium-jodid

Kondensation erfolgt wie bei I mit 1 g 1-Phenyl-2.3.5-trimethyl-pyrazoliumjodid und 2 g Dimethylaminobenzaldehyd. Es wird jedoch 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Über Nacht kristallisiert das Farbsalz (Jodid) aus.

Durch Lösen in Methanol und Zugabe von wäßriger Natriumperchloratlösung wird das schwerer lösliche Per-

chlorat erhalten. Beide bilden nach dem Umkristallisieren aus Methanol glänzende orangerote Nadelchen. Schmp. des Jodids 234°, Schmp. des Perchlorats 258° (Zers.).

$C_{30}H_{33}N_4J$. Ber.: 62,50, H 5,72, N 9,72.
Gef.: 62,65, H 5,81, N 9,67.

X. 1-Phenyl-2-methyl-5-dimethylaminophenyldivinyl-pyrazolium-jodid

Analog I aus 1 g 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid und 1 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd. Das Farbsalz scheidet sich erst nach dem Einengen der Lösung als dunkelrotbraunes Pulver aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol dunkelrotbraune Kriställchen. Schmp. 143°.

$C_{22}H_{24}N_3J$. Ber.: C 57,76, H 5,25, N 9,19.
Gef.: C 55,78, H 5,36, N 9,03.

XI. 1-Phenyl-2-methyl-3.5-bis-dimethylaminophenyldivinyl-pyrazolium-jodid

Analog I aus 1 g 1-Phenyl-2.3.5-trimethyl-pyrazoliumjodid und 2 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd. Dunkelrotbraune Kriställchen. Schmp. 188°.

$C_{34}H_{37}N_3J$. Ber.: N 8,27. Gef.: N 8,37.

Zur Kenntnis der Triterpene

162. Mitteilung¹: Synthese von 1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indan

Von L. RUZICKA, A. BROSSI und O. JEGER

Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

(Z. Naturforsch. 6b, 246—249 [1951]; eingegangen am 11. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Es wird die Synthese des bisher unbekannten 1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indans (XI) beschrieben.

Für Vergleichszwecke benötigten wir den im Titel angeführten Kohlenwasserstoff, der sich auf folgendem Wege herstellen ließ.

Der von Reichstein und Mitarbeitern² beschriebene 2.3-Dimethyl-benzylalkohol (I) wurde durch Behandlung mit Bromwasserstoff in das Bromid (II) übergeführt, welches bei der Kondensation mit Malonsäure-dimethylester in Gegenwart von Natrium-methylat den 2.3-Dimethyl-benzyl-malonester (III) lieferte. Bei der Verseifung des letzteren mit 10-proz.

methanolischer Natronlauge entstand die in reiner Form nicht isolierte Dicarbonsäure IV, welche beim Erhitzen auf ungefähr 160° Kohlendioxyd abspaltete und in die 2.3-Dimethyl-benzyl-essigsäure (V) überging. Aus V bereiteten wir mit Thionylchlorid das Säurechlorid VI, das nach Friedel-Crafts in Gegenwart von Aluminiumchlorid in guter Ausbeute zu dem bisher unbekannten 4.5-Dimethyl-indanon-(1) (VII) cyclisiert wurde. Die Verbindung VII weist im UV ein Absorptionsmaximum bei 260 mμ, log ε = 4,1 auf (Abb. A, Kurve I)³ und wurde durch ein bei

¹ 161. Mitt.: Helv. chim. Acta 34, 1154 [1951].

² T. Reichstein, A. Cohen, M. Ruth und H. F. Meldahl, Helv. chim. Acta 19, 415 [1936].

³ Die in dieser Arbeit erwähnten UV-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

276—278° schmelzendes 2.4-Dinitro-phenylhydrazon sowie durch das in der Abb. B, Kurve 1, abgebildete IR-Absorptionsspektrum charakterisiert⁴.

Die Einwirkung von Isopropyl-magnesiumjodid auf das Keton VII führte zum tert. Carbinol VIII, welches bei der Destillation im Hochvakuum Wasser abspaltete und in einen Kohlenwasserstoff C₁₄H₁₈ überging. In diesem liegt wohl ein Gemisch der Isomeren der Struktur IX und X vor (UV-Absorptionsspektrum Abb. A, Kurve 2, IR-Absorptionsspektrum Abb. B, Kurve 2). Bei der katalytischen Hydrierung dieses Gemisches erhielten wir das gesuchte 1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indan (XI), welches bei 145—148°/11 mm siedet. Im UV und IR weist diese Verbindung die in der Abb. A, Kurve 3, bzw. Abb. B, Kurve 3, abgebildeten Absorptionsspektren auf.

Der Rockefeller Foundation in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁵

(Mitbearbeitet von R. Gautschi)

2.3-Dimethyl-benzylbromid (II)

17,9 g 2.3-Dimethyl-benzylalkohol (I)² wurden in 50 cm³ Äther gelöst und durch die Lösung während 10 Stdn.

⁴ Herrn Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Aufnahme der IR-Absorptionsspektren, die auf einem Baird-„double-beam“-Spektrographen gemessen wurden.

Abb. A. UV-Absorptionsspektren.

Kurve 1: 4.5-Dimethyl-indanon-(1) (VII),

Kurve 2: Gemisch der Kohlenwasserstoffe C₁₄H₁₈ (IX und X),

Kurve 3: 1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indan (XI).

unter Eiskühlung trockenes Bromwasserstoffgas durchgeleitet. Nach Eingießen in Eiswasser und Aufarbeiten wurden 25,6 g Rohprodukt erhalten, das bei der Destillation im Vigreux-Kolben 20,5 g reines Bromid vom

⁵ Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in einer im Hochvakuum evakuierten Kapillare bestimmt.

Abb. B. IR-Absorptionsspektren.
 Kurve 1: 4.5-Dimethyl-indanon-(1) (VII),
 Kurve 2: Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{18}$
 (IX und X),
 Kurve 3: 1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indan (XI).

Sdp.₁₁ 109—113° lieferte. Eine Probe davon wurde zur Analyse nochmals destilliert; n_D^{20} : 1,575.

3,726 mg Sbst.: 7,409 mg CO_2 , 1,895 mg H_2O .

6,250 mg Sbst. gaben 5,872 mg AgBr.

$C_9H_{11}Br$. Ber.: C 54,29, H 5,57, Br 40,14.

Gef.: C 54,27, H 5,69, Br 39,98.

Es liegt Verbindung II vor.

2.3-Dimethyl-benzyl-malonsäure-dimethylester (III)

20 g *Malonsäure-dimethylester* ließ man unter Rühren zu einer Lösung von 2,5 g *Natrium* in 25 cm³ absol. Methanol zutropfen. Unter weiterem Rühren und Kühlen mit Eis wurden nun langsam 17 g 2.3-Dimethyl-benzylbromid (II) zugegeben und das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 20 g kristallisierte, neutrale Produkte erhalten, die zur Analyse mehrmals aus Methanol umkristallisiert und bei Zimmertemperatur 48 Stdn. am Hochvakuum getrocknet wurden. Schmp. 70—71°.

3,624 mg Sbst.: 8,895 mg CO_2 , 2,382 mg H_2O .

4,004 mg Sbst. verbr. bei der Methoxylbestimmung nach Vieböck u. Brecher 9,663 cm³ 0,02-n. $Na_2S_2O_3$.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber.: C 67,18, H 7,25, 2 OCH_3 24,80.

Gef.: C 66,98, H 7,36, 2 OCH_3 24,97.

Es liegt Verbindung III vor.

2.3-Dimethyl-benzyl-essigsäure (V)

19 g *Diester III* wurden mit 110 cm³ 10-proz. methanolischer *Natronlauge* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen. Durch Extrahieren mit 2-n. Sodalösung gewann man daraus 15,5 g kristalline, saure Produkte — wohl IV. Zur Decarboxylierung wurden diese im Hickmann-Kolben 1 Stde. auf 160° erhitzt und hierauf im Hochvakuum destilliert. Die von 122—132° siedende Fraktion kristallisierte nach einigem Stehenlassen. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielt man Prismen vom Schmp. 113—114°. Das Analysenpräparat wurde im Hochvakuum bei 90° Blocktemperatur sublimiert.

3,624 mg Sbst.:

9,853 mg CO_2 , 2,566 mg H_2O .

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber.:

C 74,13, H 7,92. Gef.: C 74,22, H 7,92.

4.5-Dimethyl-indanon-(1) (VII)

7,5 g der Säure V wurden mit 12 cm³ *Thionylchlorid* 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde am Wasserstrahlvakuum entfernt; das rohe Säurechlorid VI unter starkem Rühren zu einer Suspension von 10 g *Aluminiumchlorid* in Petroläther so zugegeben, daß dieser durch die Reaktionswärme im Sieden gehalten wurde. Hierauf ließ man 2 Stdn. stehen und goß dann das dunkelrote Reaktionsprodukt auf Eis. Der mit verd. Sodalösung neutral gewaschene Ätherauszug wurde mit Tierkohle kurze Zeit gekocht und das nach dem Filtrieren und Abdampfen des Äthers gewonnene Keton aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Man erhielt so 4,4 g Kristalle vom Schmp. 98—99°. Das Analysenpräparat wurde 48 Stdn. bei Zimmertemperatur am Hochvakuum getrocknet.

3,778 mg Sbst.: 11,414 mg CO_2 , 2,580 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O$. Ber.: C 82,46, H 7,55. Gef.: C 82,45, H 7,64.

Es liegt Verbindung VI vor.

Das in üblicher Weise hergestellte 2.4-Dinitro-phenylhydrazon wurde aus Chloroform-Methanol mehrmals umkristallisiert. Das Analysenpräparat wurde 24 Stdn. bei 80° am Hochvakuum getrocknet. Schmp. 276—278°.

3,700 mg Sbst.: 8,092 mg CO_2 , 1,697 mg H_2O .

2,760 mg Sbst.: 0,409 cm³ N_2 (18°, 708 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_4$. Ber.: C 59,64, H 5,30, N 16,37.

Gef.: C 59,68, H 5,13, N 16,20.

Überführung von VII in ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{18}$ (IX und X)

1 g mit Jod aktiviertes Magnesium wurde mit 50 cm³ absol. Äther überschichtet, allmählich mit 8 g *Isopropyljodid* versetzt und zur Beendigung der Reaktion 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Zu der so bereiteten Grignard-Verbindung gab man langsam eine Lösung von 4,0 g

4.5-Dimethyl-indanon-(1) (VII) in 50 cm³ absol. Äther so zu, daß das Reaktionsgemisch in gelindem Sieden blieb. Es wurde nach der Zugabe noch 2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, worauf das Reaktionsgemisch mit kalter, gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und in Äther aufgenommen wurde. Der nach dem Neutralwaschen und Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand (4,0 g) wurde im Hickman-Kolben im Hochvakuum destilliert und dabei 1,3 g einer Mittelfraktion vom Sdp. 72—82° abgetrennt. Diese wurde an 40 g Aluminiumoxyd (Akt. I/II) chromatographiert, wobei die ersten 200 cm³ Petroläther 1,0 g Substanz eluierten, die eine braune Farbreaktion mit Tetranitromethan gab. Das Analysenpräparat wurde im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 152 bis 155° über Natrium destilliert; n_D^{20} : 1,548.

3,580 mg Subst.: 11,842 mg CO₂, 3,132 mg H₂O.
C₁₄H₁₈. Ber.: C 90,26, H 9,74. Gef.: C 90,27, H 9,79.
Es liegt ein Gemisch der Isomeren IX und X vor.

1-Isopropyl-4.5-dimethyl-indan (XI)

380 mg des Gemisches der Kohlenwasserstoffe C₁₄H₁₈ (IX und X) wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und mit 50 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator hydriert. Dabei wurden 45 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Nach Eingießen in Wasser nahm man in Äther auf und erhielt nach Waschen mit 2-n. Natronlauge 350 mg Substanz, welche zur Reinigung in Petroläther gelöst und durch eine Säule aus Aluminiumoxyd (Akt. I/II) filtriert wurde. Das nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels gewonnene Produkt gab eine intensiv gelbe Tetranitromethanreaktion und wurde zur Analyse im Wasserstrahlvakuum über Natrium destilliert. Sdp.₁₁ 145—148° (Badtemperatur); n_D^{19} : 1,522.

3,346 mg Subst.: 10,943 mg CO₂, 3,225 mg H₂O.
C₁₄H₂₀. Ber.: C 89,29, H 10,71. Gef.: C 89,25, H 10,79.
Es liegt XI vor.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Über die Herstellung von photographischen Kunststoffemulsionen

VON ALBERT NARATH

Aus dem Institut für angewandte Photochemie der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

(Z. Naturforschg. 6b, 249—251 [1951]; eingegangen am 18. Mai 1951)

John Eggert zum 60. Geburtstage gewidmet

Es werden die Gesichtspunkte, die für die Herstellung von photographischen Kunststoffemulsionen maßgebend sind, erörtert. Auf Grund von Versuchsergebnissen wird ein Emulsionsrezept angegeben, nach welchem man Kunststoffemulsionen auf Polyvinylalkoholbasis herstellen kann. Die photographischen Eigenschaften einer derartigen Emulsion werden mitgeteilt.

Trotz der hohen Leistungsfähigkeit der modernen photographischen Emulsionen hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Gelatine als Einbettungsmittel für die lichtempfindlichen Silbersalze durch einen Kunststoff zu ersetzen. Der wesentlichste Nachteil der Gelatine besteht in der ungleichmäßigen und nicht voraussehbaren Qualität, die von der jeweiligen Beschaffenheit der verwendeten tierischen Ausgangsprodukte abhängt und erst nach ihrer Herstellung durch Ansatz von Versuchsemulsionen geprüft und beurteilt werden kann. Auch ein neues von Ammann-Brass¹ ausgearbeitetes Verfahren, das die Lichtstreuung zur Beurteilung der Gelatine heranzieht, setzt die Herstellung von Versuchsemulsionen mit der zu untersuchenden Gelatine voraus. Als rein physikalisches Verfahren vermeidet es zwar die Prüfung auf Grund entwickelter Emulsionsproben, gestattet

aber natürlich auch nur die Aussage, ob und inwieweit das vorliegende Produkt für die Herstellung bestimmter Emulsionen geeignet ist. Weitere Nachteile der Gelatine sind ihre Neigung, besonders bei hoher Luftfeuchtigkeit, zu schimmeln und durch Bakterien- und Insektenfraß zerstört zu werden. Außerdem erfordert sie wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes gegebenenfalls den Zusatz von Härtemitteln. Die Verwendung von Kunststoffen würde den wesentlichen Vorteil mit sich bringen, daß diese und die mit ihnen hergestellten Emulsionen in stets gleichmäßiger Qualität herstellbar sind, infolge höherer Schmelzpunkte keiner Härtungsmittel bedürfen und unempfindlich gegen Bakterien- und Insektenfraß sind.

Unter Berücksichtigung der genannten Tatsachen muß es Wunder nehmen, daß die Gelatine nicht schon längst durch Kunststoffe ersetzt worden ist. Der Grund hierfür ist vor allem darin zu suchen, daß die Gelatine ein vorzügliches Schutzkolloid darstellt und höchstempfindliche Emulsionen liefert. Erst neuer-

¹ H. Ammann-Brass, Sci. Ind. photogr. 19, 401—418 [1948].