

37. W. Borsche und W. Menz: Studien in der Gruppe des Phenyl-cyclopentans.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

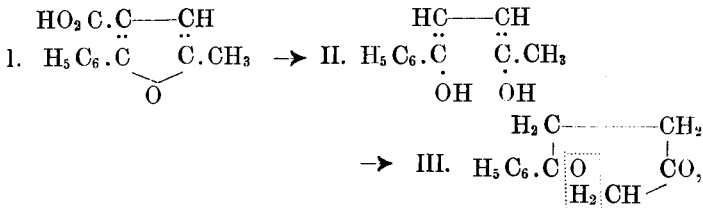
(Eingegangen am 10. Januar 1908.)

Wie bereits bei früherer Gelegenheit mitgeteilt wurde, hat der eine von uns mit A. Fels zusammen vor einiger Zeit gefunden¹⁾, daß sich aus dem leicht zugänglichen Phenylacetessigester, $C_{14}H_{16}O_4$, auf sehr einfache Weise ein Keton $C_{11}H_{10}O$ darstellen läßt, das sich mit dem von Paal²⁾ entdeckten, aber seiner Konstitution nach bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten »Dehydro-acetophenonaceton« identisch erwies. Wir konnten die Verbindung mit aller Schärfe als ein Derivat des Phenylcyclopentans charakterisieren. Und da sie nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren unschwer in beliebigen Quantitäten zugänglich ist, haben wir uns ihrer als Ausgangsmaterial für die in der vorliegenden Publikation zusammengefaßten Studien in der bis dahin noch fast gar nicht untersuchten Gruppe des Phenylcyclopentans bedient.

»Dehydrophenylacetone« entsteht, wie schon der ihm von Paal beigelegte Name besagt, aus Acetophenonaceton oder Verbindungen, die leicht in dieses übergehen [Phenylacetessigester, $H_5C_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, Acetylbenzoylessigester, $H_5C_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$], durch intramolekulare Wasserabspaltung:



Diese Wasserabspaltung wird zweckmäßig durch alkalische Kondensationsmittel (Erwärmen mit verdünnter Natronlauge) herbeigeführt. In saurer Lösung vollzieht sie sich überwiegend in anderem Sinne; es bilden sich zunächst Furanderivate, die allerdings, wie Fels bei der Untersuchung der Phenuvinsäure [I] beobachtete, bei weiterer Einwirkung der Mineralsäure allmählich ebenfalls in Phenylpentanon umgewandelt werden:

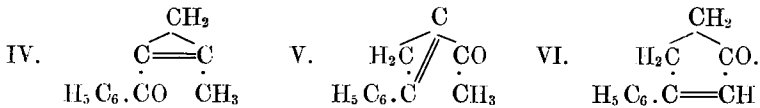


¹⁾ Diese Berichte 39, 1922 [1906]. Einen Teil der von Hrn. Dr. Fels herrührenden Beobachtungen veröffentlichen wir erst in der vorliegenden Abhandlung mit den unsrigen zusammen.

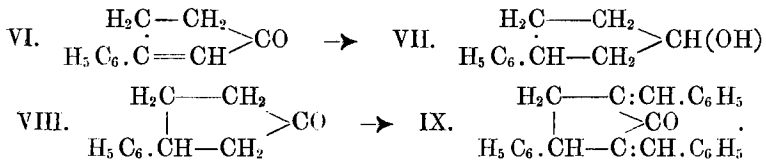
²⁾ Diese Berichte 17, 2757 [1884].

ein sehr charakteristisches Beispiel für den Stabilitätsunterschied zwischen heterocyclischem und carbocyclischem System, da sich Phenyl-*R*-pentanon heißer Salzsäure gegenüber durchaus beständig erweist.

Die Konstitution des Dehydrophenacylacetons war, als wir uns näher mit ihm zu beschäftigen begannen, noch durchaus zweifelhaft. Zwar hatte Paal bereits gefunden, daß es mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon liefert ¹⁾, und dadurch nachgewiesen, daß es noch eins der beiden Ketoncarbonyle des Phenacylacetons enthält. Es mußte also einer der drei folgenden Formeln entsprechend konstituiert sein:



Aber das geringe experimentelle Material, das bisher vorlag, reichte nicht aus, um zwischen ihnen eine Entscheidung zu treffen. Wir haben nun gefunden, daß sich das ungesättigte Dehydrophenacylacetone, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$, über den gesättigten Alkohol, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, hinweg in das gesättigte Keton, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$, überführen läßt, und ferner, daß dieses sich mit zwei Molekülen Benzaldehyd unter zweimaligem Wasser-austritt vereinigt. Daraus folgt, daß in ihm die Atomgruppierung $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot$ vorhanden ist. Ein gesättigtes Keton mit dieser Atom-gruppierung kann sich aber auf die angegebene Weise nur aus einer Verbindung der Formel VI bilden:

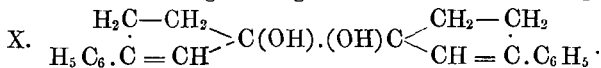


»Dehydrophenacylacetone« ist also kein Trimethylenabkömmling, sondern ein Pentamethylenderivat; es ist 1-Phenyl-*A*¹-*R*-penten-3-on.

Die Reduktion des Phenyl-*R*-pentenons gelingt einigermaßen glatt nur unter bestimmten äußeren Bedingungen. Paals diesbezügliche Bemühungen — er versuchte, sie sowohl mit Jodwasserstoff und Phosphor, wie auch mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung durchzuführen — blieben ergebnislos; auch wir kamen erst nach verschiedenen Mißerfolgen zum Ziel. Zinkstaub und Alkalilauge, durch die

¹⁾ Diese Berichte **17**, 2757 [1884]; Habilitationsschrift S. 20 ff.

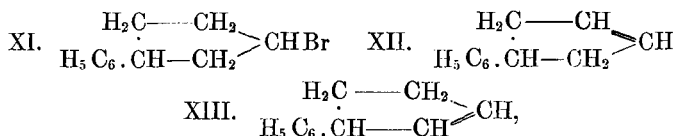
wir direkt zum gesättigten Keton hofften gelangen zu können, lieferten uns ausschließlich das ungesättigte Pinakon $C_{22}H_{22}O_2$ [X]:



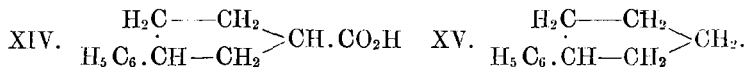
Natrium und Äthylalkohol führten, wie wir aufs neue konstatieren mußten, in der Hauptsache zur Bildung dunkler, harziger Produkte. Erst in der Einwirkung von Natrium auf die feuchte, ätherische Lösung des Ketons fanden wir ein Verfahren, das uns gestattete, uns den gesättigten Alkohol, das 1-Phenyl-*R*-pentan-3-ol [VII], ohne besondere Schwierigkeit in größeren Quantitäten zu verschaffen. Er hat uns dann weiter als Ausgangsmaterial zur Darstellung verschiedener anderer Verbindungen der Phenyl-*R*-pentan-Gruppe gedient.

Mit Chromsäure oxydiert, lieferte er uns das zugehörige Keton, 1-Phenyl-*R*-pentan-3-on [VIII], dessen wir uns bedienten, um die Konstitution des Dehydrophenacylacetons aufzuklären.

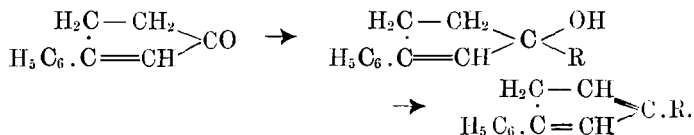
Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure gewannen wir daraus 1-Phenyl-3-brom-*R*-pentan [XI] und aus diesem



einerseits durch Bromwasserstoffabspaltung ein Phenyl-*R*-pentaen, $C_{11}H_{12}$ [XII oder XIII], andererseits mit Hilfe der Grignardschen Reaktion 1-Phenyl-*R*-pentan-3-carbonsäure [XIV] und den Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das Phenyl-*R*-pentan [XV] selbst.



Schließlich haben wir die Grignardsche Reaktion auch noch auf unser Ausgangsmaterial, das Phenyl-*R*-pentaenon, angewandt und sind so, indem wir es in ätherischer Lösung mit verschiedenen Organomagnesiumhalogeniden zusammenbrachten, über die tertiären Alkohole hinweg, auf deren Isolierung wir verzichteten, zu Kohlenwasserstoffen mit zwei Äthylenbindungen, Phenyl-*R*-pentaadienen, gelangt. Die Reaktion sollte der Theorie nach folgendermaßen verlaufen:



Sie interessierte uns vor allem, weil wir bei den dabei entstehenden zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine ähnliche Reaktionsfähigkeit der CH_2 -Gruppe anzutreffen hofften, wie sie Thiele beim einfachen Pentadien und anderen, ähnlich gebauten Kohlenwasserstoffen beobachtet hat.

Aber unsere Hoffnungen blieben bisher unerfüllt, vielleicht, weil es uns nicht gelang, die geeigneten Reaktionsbedingungen zu treffen, vielleicht auch, weil schon bei der Darstellung der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe eine Verschiebung der neu gebildeten Äthylenbindung nach der Phenylgruppe hin stattgefunden hatte und eine CH_2 -Gruppe zwischen zwei Kohlenstoffdoppelbindungen in ihnen überhaupt nicht mehr vorhanden war. Uns ist vorläufig letzteres das Wahrscheinlichere, und zwar wegen des Verhaltens der neuen Pentadiene bei der Reduktion.

Klages hat beobachtet, daß Kohlenwasserstoffe vom Typus des 1-Phenyl- $\Delta^{1,3}$ -butadiens bei der Reduktion Wasserstoff an die beiden Enden des Systems konjugierter Doppelbindungen addieren und unter Bildung einer neuen Doppelbindung in 1-Phenyl- Δ^2 -butene übergehen:



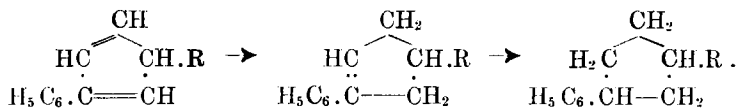
und daß nur diejenigen aromatisch substituierten Äthylenkohlenwasserstoffe zu Arylathanen reduziert werden können, in denen die Äthylenbindung der Arylgruppe benachbart ist¹⁾. Danach sollten bei gelinder Reduktion unserer Alkylphenylpentadiene einfach ungesättigte Phenyl-*R*-pentene folgender Konstitution entstehen:



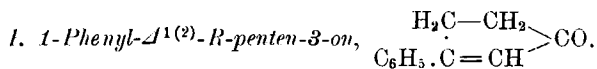
Zu unserer Überraschung erhielten wir jedoch, als wir sie, in feuchtem Äther gelöst, mit metallischem Natrium behandelten, statt dieser sogleich die zugehörigen gesättigten Homologen des Phenyl-*R*-pentans. Ihre Entstehung ist, vorausgesetzt, daß die von Klages aufgefundene Gesetzmäßigkeit auch für die Reduktion aromatisch substituiertes, cyclischer Äthyleukohlenwasserstoffe unter den von uns angewandten Bedingungen gilt, unserer Meinung nach am einfachsten zu erklären, wenn man den Alkylphenyl-*R*-pentadienen nicht die theoretisch zu erwartende Konstitution zuschreibt, sondern

¹⁾ Diese Berichte **37**, 2301 [1994].

Isomerisation annimmt und den Verlauf der Reduktion folgendermaßen formuliert:



Experimentelles.



a) Aus Phenacyl-acetessigester.

70 g Phenacylacetessigester werden in etwa 2000 ccm 2-prozentiger Natronlauge, die auf 50° vorgewärmt ist, gelöst, unter beständigem Umschütteln über freier Flamme bis zum Sieden erhitzt und schließlich noch einige Minuten lang gekocht. Schon bei ca. 80° trübt sich die bis dahin klare, braune Flüssigkeit, es tritt Emulsionsbildung und zugleich der für das unreine Keton charakteristische Cumaringeruch auf. Nun kühlt man unter häufigem Umschütteln rasch ab. Die Hauptmenge des Phenylpentenons scheidet sich dabei in gelblichen, glänzenden Krystallnadeln ab, die am nächsten Tage abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet werden. Kleine Quantitäten davon lassen sich ganz gut durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol reinigen. Größere Mengen destilliert man besser unter vermindertem Druck in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage. Unter einem Druck von 10 mm geht das Keton bei ca. 173° als schwach gelb gefärbtes Öl über, das schnell zu einer fast weißen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute davon beträgt etwa die Hälfte der theoretisch möglichen.

Aus dem alkalischen Filtrat von der Darstellung des Phenylpentenons läßt sich durch Extraktion mit Äther noch eine weitere, freilich nur geringe Menge davon in stark verunreinigten Zustand isolieren. Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt, liefert es etwa 9 g einer gut krystallisierenden Säure; sie bildet, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, weiße, glänzende Blättchen, die sich durch ihren Schmelzpunkt (116°) und ihre Zusammensetzung als β -Benzoyl-propionensäure,



erwiesen.

0.1097 g Sbst.: 0.2724 g CO₂, 0.0573 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.39, H 5.66.

Gef. » 67.72, » 5.86.

Ein kleiner Teil des Phenacylacetessigesters war also unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen der »Ketonspaltung« entgangen und der »Säurespaltung« anheimgefallen.

b) Aus Phenacyl-aceton (Fels).

1 g Acetophenonaceton wurde mit 25 ccm 2-prozentiger Natronlauge eine Viertelstunde am Steigrohr gekocht. Sehr bald nach dem Beginn des Erwärms trat deutlicher Cumaringeruch auf; beim Abkühlen des Reaktionsgemisches erstarrte das suspendierte Öl zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt, ausgewaschen und auf Ton getrocknet, 0.5 g Phenylketopenten ergab.

c) Aus Phenuvinsäure (Fels).

1 g reine Phenuvinsäure wurde mehrere Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure gekocht und dann Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch geleitet. Dabei ging langsam ein farbloses, eigenartig riechendes Öl über, das nach einiger Zeit zu glänzend weißen Krystallen erstarrte. Sie waren jedoch, wie die Unschärfe ihres Schmelzpunktes bewies, nicht einheitlicher Natur. Da seine Lage darauf hindeutete, daß in ihnen ein Gemisch von α -Methyl- α' -phenyl-furan und Phenyl-*R*-pentenon vorlag, wurden sie in Methylalkohol gelöst und, mit der gleichen Gewichtsmenge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, mehrere Tage sich selbst überlassen, dann mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der auf einem Filter gesammelt und mit wäßrigem Ammoniak extrahiert wurde. Auf dem Filter blieb reines Methylphenylfuran vom Schmp. 41—42° zurück; aus dem Filtrat schied sich bei vorsichtigem Ansäuern Phenylketopentenoxim als weiße Krystallmasse ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 146—147° schmolz.

Unsere Beobachtungen über die physikalischen Eigenschaften des Phenyl-*R*-pentenons stimmen in allen wesentlichen Punkten mit Paals Angaben über das Dehydro-acetophenonaceton überein. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Äther, noch weniger in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und heißem Wasser. Aus letzterem, oder besser aus sehr verdünntem Alkohol, krystallisiert sie in feinen, weißen, atlasglänzenden Nadeln, aus Äther in großen, wohl ausgebildeten, wasserklaren Krystallen, die dem monoklinen System angehören und bei 83—84° schmelzen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich, wenn auch nur langsam, unter stark vermindertem Druck läßt es sich unzersetzt destillieren. Der charakteristische Cumaringeruch des rohen Ketons scheint durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufen zu

werden. In reinem Zustande ist es bei gewöhnlicher Temperatur absolut geruchlos.

0.1270 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

C₁₁H₁₀O. Ber. C 83.50, H 6.37.

Gef. » 83.50, » 6.60.

Phenyl-*R*-pentenon löst sich, anders wie die ähnlich konstituierten α,β -ungesättigten Ketone mit offener Kohlenstoffkette, vollkommen farblos in konzentrierter Schwefelsäure; auch nach längerer Zeit wird es unverändert wieder ausgefällt, wenn man diese Lösung mit Wasser verdünnt. Paal hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß es auch von rauchender Salzsäure in reichlicher Menge aufgenommen wird. Wir haben diese »Salzbildung«, die in den letzten Jahren an den doppelt ungesättigten Ketonen vom Typus des Dibenzalacetons sehr eingehend, an einfach ungesättigten aber noch wenig studiert worden ist, etwas näher untersucht und nicht nur Doppelverbindungen des Phenyl-*R*-pentenonchlorhydrats mit PtCl₄ und AuCl₃, sondern auch ein Phenyl-*R*-pentenonchlorhydrat in Substanz isolieren und zur Analyse bringen können. Dieses letztere scheint jedoch, da es gefärbt und gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich ist, von dem in der salzsauren Lösung des Phenylpentenons enthaltenen farblosen Chlorhydrat verschieden zu sein. Ausführlicher möchten wir im übrigen auf diese Verhältnisse erst eingehen, wenn es uns gelungen sein wird, unser bisheriges geringes Beobachtungsmaterial durch Untersuchung einiger ähnlich gebauter α,β -ungesättigter Ketone zu vervollständigen.

Farbiges Phenyl-*R*-pentenon-chlorhydrat, C₁₁H₁₀O.HCl. Fein-gepulvertes, absolut trocknes Phenylpentenon wurde auf dem Boden eines Erlenmeyer-Kölbchens ausgebreitet und unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur Chlorwasserstoffgas darüber geleitet, bis alle weißen Partikelchen verschwunden waren und das Pulver eine gleichmäßig hellrote Farbe angenommen hatte. Dann wurde der Chlorwasserstoff durch trockne Luft verdrängt und die von dem Keton aufgenommene Salzsäuremenge bestimmt.

0.2126 g Sbst.: 0.1587 g AgCl.

C₁₁H₁₁OCl. Ber. Cl 18.23. Gef. Cl 18.46.

Es war also unter diesen Verhältnissen nur ein Molekül Chlorwasserstoff addiert worden.

In schönerer Form wird die Verbindung erhalten, wenn man das Keton in der 40-fachen Menge trocknen Äthers löst und bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas sättigt. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet nach einiger Zeit hellrote, wohl ausgebildete Krystalle mit perlmutterglänzenden Flächen ab. Sie wurden durch Dekantieren möglichst von der Mutterlauge getrennt, vom Rest des Äthers durch Überleiten erst von Chlorwasserstoff, dann von Luft befreit und sogleich analysiert.

0.1439 g Sbst.: 0.3571 g CO₂, 0.0747 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.1338 g AgCl.

C₁₁H₁₁OCl. Ber. C 67.85, H 5.70, Cl 18.23.
Gef. » 67.68, » 5.81, » 18.33.

Phenyl-*R*-pentenonchlorhydrat sintert, im zugeschmolzenen Capillarröhrchen erhitzt, von 62° an und schmilzt bei 68—69° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Unter Luftabschluß läßt es sich längere Zeit unverändert aufbewahren; bei Luftzutritt, beim Erhitzen und bei längerem Liegen im Vakuum wird der aufgenommene Chlorwasserstoff allmählich wieder abgespalten und das Keton zurückgebildet. Die Umwandlung erfolgt momentan, wenn man es mit Wasser oder Alkohol in Berührung bringt.

Platinchlorwasserstoffsäures Phenyl-*R*-pentenon scheidet sich in orangegelben, feinen Nadeln ab, wenn man zu einer Lösung des Ketons in rauchender Salzsäure eine wäßrige Lösung von Platinchlorid hinzufügt. Sie wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator ohne weitere Reinigung analysiert; ihr Plattingehalt entsprach der Formel (C₁₁H₁₀O)₂.H₂PtCl₆ + 2H₂O¹⁾.

0.1797 g Sbst.: 0.0462 g Pt. — 0.1837 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

C₂₂H₂₆O₄Cl₆Pt. Ber. Pt 25.57. Gef. Pt 25.71, 25.85.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung oberhalb 145° unter Aufblähen.

Auf Zusatz von einer 10-prozentigen Goldchloridlösung krystallisierten aus der salzsauren Lösung des Phenyl-*R*-pentenons gelbe, goldglänzende Blättchen aus. Sie begannen von 120° an sich dunkler zu färben, schmolzen bei 130—131° unter völliger Zersetzung und bestanden ihrem Goldgehalt nach aus gleichen Molekülen Phenyl-*R*-pentenonchlorhydrat und Phenyl-*R*-pentenon-goldchlorid, C₁₁H₁₀O.HCl, C₁₁H₁₀O.AuCl₃.

0.2505 g Sbst.: 0.0764 g Au. — 0.1903 g Sbst.: 0.0572 g Au.

C₂₂H₂₁O₂Cl₄Au. Ber. Au 30.10. Gef. Au 30.50, 30.06.

Gelegentlich dieser Versuche fanden wir ferner, daß sich Phenyl-*R*-pentenon auch mit Quecksilberchlorid und Eisenchlorid zu schön krystallisierenden Additionsprodukten vereinigt.

Phenyl-*R*-pentenon-quecksilberchlorid, C₁₁H₁₀O.HgCl₂. 5 g Phenyl-*R*-pentenon wurden in 200 cem trockenem Äther gelöst, eine konzentrierte, ätherische Lösung von 10 g Quecksilberchlorid hinzugefügt und eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schieden sich große, gut ausgebildete, wasserhelle Krystalle von starkem Dispersions- und Reflexionsvermögen ab. Sie wurden mit nachstehendem Resultat analysiert:

¹⁾ Eine ganz analog zusammengesetzte Platinchloriddoppelverbindung, 2C₁₀H₁₀O.H₂PtCl₆ + 2H₂O, ist von v. Baeyer aus Benzalaceton dargestellt worden. (Diese Berichte 34, 2695 [1901].)

0.2335 g Sbst.: 0.2617 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.2864 g Sbst.: 0.1540 g HgS.

C₁₁H₁₀OCl₂Hg. Ber. C 30.75, H 2.35, Hg 46.66.

Gef. » 30.57, » 2.37, » 46.35.

Phenyl-*R*-pentenonquecksilberchlorid bleibt auch bei längerem Liegen an der Luft völlig unverändert. In Wasser löst es sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich aber nach wenigen Augenblicken ein voluminöser weißer Niederschlag von Phenylpentenon abscheidet.

Um zu ermitteln, ob die Doppelverbindung noch zur Aufnahme von Salzsäure befähigt sei, wurde 1 g davon pulverisiert, mit trockenem Äther übergossen und unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Eiskühlung einige Stunden Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei fiel aber nur das gelöste Ausgangsmaterial unverändert wieder aus, Chlorwasserstoff war, wie eine Chlorbestimmung bewies, nicht aufgenommen worden.

0.1842 g Sbst.: 0.1217 g AgCl.

C₁₁H₁₀OCl₂Hg. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.34.

Phenyl-*R*-pentenon-eisenchlorid scheidet sich in rubinroten, metallisch glänzenden Nadeln aus, wenn man äquimolekulare Mengen Keton und wasserfreies Eisenchlorid, in trockenem Äther gelöst, zusammenbringt. In verschlossenen Kölbchen unter der Mutterlauge lassen sie sich wochenlang unzersetzt aufbewahren. Von der Mutterlauge getrennt, verändern sie sich schnell, auch im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium. Durch Wasser werden sie momentan unter Rückbildung von Phenyl-*R*-pentenon zerlegt. Nach einer vorläufigen Analyse scheinen sie ein Molekül Äther zu enthalten und der Formel C₁₁H₁₀O·FeCl₃·(C₂H₅)₂O entsprechend zusammengesetzt zu sein.

Als Keton vereinigt sich Phenyl-*R*-pentenon leicht mit geeigneten Substitutionsprodukten des Ammoniaks zu charakteristischen Kondensationsprodukten. Wir haben von diesen dargestellt:

Phenyl-*R*-pentenon-oxim, C₁₁H₁₀:N.OH (Fels).

1.6 g Keton wurden mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in methylalkoholischer Lösung drei Tage sich selbst überlassen, dann mit viel Wasser verdünnt. Das dadurch ausgefällte Oxim wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in schönen, weißen, bei 146–147° schmelzenden Nadeln erhalten.

0.1445 g Sbst.: 0.4046 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 12.4 ccn N (23°, 754 mm).

C₁₁H₁₁ON. Ber. C 76.25, H 6.40, N 8.11.

Gef. » 76.36, » 6.42, » 8.09.

Phenyl-*R*-pentenon-phenylhydrazon, C₁₁H₁₀:N.NH.C₆H₅ (Fels).

1.6 g Keton wurden mit einer Lösung von 2 g Phenylhydrazin in zehnprozentiger Essigsäure und so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entstand, kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Das Phenylhydrazon schied sich zum Teil schon in der Wärme aus. Es wurde nach dem Erkalten abgesaugt und aus heißem, absolutem Alkohol, von dem es ziemlich schwer aufgenommen

wird, umkrystallisiert. Gelbe, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt wie Paal bei 154—155° beobachteten.

0.1635 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. N 11.31. Gef. N 11.05.

Phenyl-*R*-pentenon-semicarbazon, $C_{11}H_{10}:N.NH.CO.NH_2$ (Fels).

0.5 g Keton wurden in Alkohol gelöst und mit wäßrigen Lösungen von 0.4 g Semicarbazidchlorhydrat und 0.5 g Natriumacetat vermischt. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung eines weißen Krystallpulvers; es wurde, als seine Menge nicht mehr zunahm, abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Glänzende, weiße Nadelchen, die sich beim Erhitzen von 210° ab dunkel färbten und bei 234° unter Zersetzung schmolzen.

0.1419 g Sbst.: 0.3486 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$C_{12}H_{13}ON_3$. Ber. C 66.91, H 6.09.

Gef. » 67.00, » 6.32.

Es fiel uns auf, daß das so gewonnene Semicarbazon in seinen Eigenschaften völlig mit einem Körper bisher nicht sicher bekannter Konstitution übereinstimmte, den Spannagel gelegentlich anderer Versuche erhielt, als er Phenacylacetone längere Zeit mit Thielescher Semicarbazidlösung in Berührung ließ¹⁾. Unsere Vermutung, daß beide identisch seien, wurde durch das Experiment bestätigt: Das Spannagelsche Präparat ließ sich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unschwer in Semicarbazid und mit den Wasserdämpfen überdestillierendes Phenylpentenon zerlegen. Augenscheinlich hatte sich das Diketon beim Stehen mit der Semicarbazidlösung zunächst zur cyclischen Verbindung kondensiert, die dann in Form des Semicarbazons zur Abscheidung gekommen war. In der Tat gelang es uns bei einem auf Grund dieser Überlegung angestellten Kontrollversuch, Phenyl-*R*-pentenon-semicarbazon direkt aus Phenacylacetone zu erhalten:

1 g Phenacylacetone wurde mit 1.3 g Semicarbazidchlorhydrat und 1.6 g krystallisiertem Natriumacetate in verdünnt-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach eintägigem Stehen begann sich sehr langsam eine krystallinische Substanz aus dem Gemisch auszuschcheiden. Sie wurde nach einer Woche von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Ausbeute daran betrug 0.4 g. Physikalische Eigenschaften und Zusammensetzung erwiesen sie als das erwartete Semicarbazon des Phenyl-*R*-pentenons.

0.1138 g Sbst.: 19.4 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{13}ON_3$. Ber. N 19.57. Gef. N 19.74.

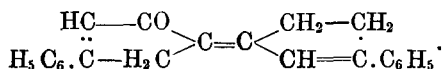
¹⁾ Dissertation (Göttingen 1903), S. 59.

Etwas ganz ähnliches hat Paal beobachtet, als er Phenylhydrazin ohne Verdünnungsmittel auf Phenacylacetone einwirken ließ. Er erhielt so nicht das Phenylhydrazin-Kondensationsprodukt des Diketons, sondern Dehydrophenacylacetone-phenylhydrazon (Habilitationsschrift, S. 20).

II. Kondensation des Phenyl-*R*-pentenons mit sich selbst und mit aromatischen Aldehyden.

Phenyl-*R*-pentenon läßt sich als Keton mit der Atomgruppierung $\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ sowohl mit sich selbst wie auch mit aromatischen Aldehyden unter Wasseraustritt zu mehrfach ungesättigten Verbindungen vereinigen. Zur Einleitung der Reaktion genügen wenige Tropfen verdünnter Alkalilauge. Zu viel davon führt wegen der Empfindlichkeit des Ketons zu starker Harzbildung und muß deshalb möglichst vermieden werden.

3,3'-Diphenyl-5-keto- $\Delta^1(1'),3,3'$ -Bis-*R*-pentenyliden,



3.5 g Phenyl-*R*-pentenon wurden in 35 ccm Alkohol gelöst, ein Tropfen Natronlauge hinzugefügt und das Ganze dann im gut verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch färbte sich erst braun, dann beinahe schwarz und begann nach einigen Tagen dunkelgelbe Krystallwarzen abzuscheiden. Als nach mehrmonatlichem Stehen ihre Menge nicht mehr zunahm, wurden sie von der alkoholischen Mutterlauge getrennt, durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther von anhaftenden Schmierungen befreit und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 195—196°, schwer löslich in den meisten der üblichen organischen Lösungsmittel und in konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung in letzterer ist tiefrot mit grüner Fluorescenz und scheidet beim Verdünnen mit Wasser das Keton in voluminösen, rötlichen Flocken ab.

0.1362 g Sbst.: 0.4407 g CO_2 , 0.0765 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 88.55, H 6.08.

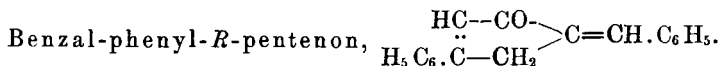
Gef. » 88.25, » 6.28.

Wenn man feingepulvertes Diphenyldi-*R*-pentantrienon unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit gasförmigem Chlorwasserstoff behandelt, geht es in eine dunkelrote Substanz über, die luftbeständig ist, durch Wasser aber sogleich in Salzsäure und unverändertes Ausgangsmaterial zerlegt wird. Wie die Analyse lehrte, hatte das Keton trotz der

drei vorhandenen Äthylenbindungen unter den von uns angewandten Bedingungen nur zwei Moleküle Salzsäure addiert:

0.1934 g Sbst.: 0.1487 g AgCl.

$C_{22}H_{20}OCl_2$. Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 19.01.



8 g Keton wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, 5.3 g Benzaldehyd und dann zwei Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Nach wenigen Minuten war die Mischung zu einem dicken Brei hellgelber Krystallschuppen erstarrt, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 186—187° schmolzen.

0.1492 g Sbst.: 0.4794 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87.77, H 5.43.

Gef. » 87.63, » 5.68.

Benzalphenyl-*R*-pentenon läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren; Kp. 10 mm ca. 260°. Es löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, noch weniger in Äther (etwa 1.5 g in 1000 ccm). Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blutroter Farbe und starker grüner Fluorescenz auf; mit rauchender Salzsäure übergossen, färbt es sich dunkelgelb, geht aber nur spurenweise in Lösung.

Benzalphenyl-*R*-pentenon-dichlorhydrat wird leicht erhalten, wenn man die Lösung des Ketons in trockenem Chloroform unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Sie färbt sich zunächst rotgelb und läßt dann das Additionsprodukt als leuchtend orangerotes Krystallpulver ausfallen, das durch Dekantieren von der Mutterlange getrennt und durch Überleiten von Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der Substanz, die durch kurzes Überleiten von trockener Luft möglichst von mechanisch anhaftender Salzsäure befreit war, mit wenig Wasser zerlegt. Das regenerierte Keton wurde auf ein gewogenes Filter gesammelt, einige Male mit Eiswasser ausgewaschen und bei 50° getrocknet, und im Filtrat davon die Salzsäure in der üblichen Weise bestimmt.

0.1279 g Sbst.: 0.0987 g Keton, 0.1160 g AgCl.

$C_{18}H_{16}OCl_2$. Ber. Keton 77.15, Cl 22.23.

Gef. » 77.17, » 22.43.

Das Dihydrochlorid bildet sich auch, wenn man das Keton in fein verteiltem Zustand der Einwirkung trocknen Salzsäuregases aussetzt: 1 g davon wurde in der früher beschriebenen Weise eine Stunde lang mit gasförmiger Salzsäure behandelt, letztere dann durch einen zwei Minuten währenden, lebhaften Strom trockener Luft verdrängt und das orangerote Reaktionsprodukt direkt analysiert:

0.2051 g Sbst.: 0.1584 g Keton, 0.1857 g Ag Cl.

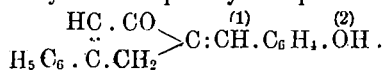
$C_{18}H_{16}OCl_2$. Ber. Keton 77.15, Cl 22.23.

Gef. » 77.23, » 22.08.

Benzylidenphenyl-*R*-pentenondihydrochlorid schmilzt schnell erhitzt bei 178° und gibt den aufgenommenen Chlorwasserstoff ebenso leicht und unter denselben Bedingungen ab wie das Chlorhydrat des Phenylpentenons.

Eine dem Phenyl-*R*-pentenonquecksilberchlorid entsprechende Verbindung ließ sich aus Benzalphenylpentenon nicht gewinnen. Mit Eisenchlorid liefert es in ätherischer Lösung ein dunkelbraunes, krystallinisches Additionsprodukt, das wir aber nicht näher untersucht haben.

o-Oxybenzal-phenyl-*R*-pentenon.



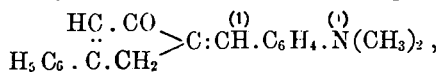
1.6 g Phenyl-*R*-pentenon wurden mit 1.2 g Salicylaldehyd zusammen in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 15 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt. Am nächsten Tage wurde das Gemisch, aus dem sich das Natriumsalz des Kondensationsproduktes größtenteils krystallinisch ausgeschieden hatte, mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit Kohlendioxyd gesättigt. Das rohe *o*-Oxybenzalphenylpentenon wurde durch Umlösen aus Methylalkohol gereinigt und so in kleinen, grünlichgelben Prismen mit stark glänzenden Flächen erhalten. Schmp. 183—184°. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit orangefarbener Farbe auf; ebenso färbt es sich beim Überleiten von Chlorwasserstoff; das dabei entstehende Produkt konnte aber seiner Zersetzlichkeit halber nicht analysiert werden.

0.1139 g Sbst.: 0.3432 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

$C_{18}H_{14}O_2$. Ber. C 82.41, H 5.38.

Gef. » 82.35, » 5.54.

p-Dimethylamidobenzal-phenyl-*R*-pentenon,



wurde aus 1.6 g Phenylpentenon und 1.5 g *p*-Dimethylamidobenzaldehyd, gelöst in 10 ccm Alkohol, durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in zinnoberroten, kurzen Prismen vom Schmp. 153—154° und färbt, als Sulfat gelöst, Seide dunkelorange.

0.1037 g Sbst.: 0.3063 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

$C_{20}H_{19}ON$. Ber. C 82.99, H 6.62.

Gef. » 82.83, » 6.76.

III. Reduktion des Phenyl-*R*-pentenons; Phenyl-*R*-pentanol
und seine Derivate.

Reduktion des Phenyl-*R*-pentenons mit Zinkstaub und
Kalilauge: Pinakon $C_{22}H_{22}O$ (Formel X auf S. 192).

5 g Keton wurden mit 60 ccm Alkohol, 12 g Zinkstaub und einer
Auflösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser drei Stunden
lang auf dem Wasserbade erwärmt, darauf der Destillation mit Wasser-
dampf unterworfen. Da sich aus dem Destillat keine nachweisbaren
Mengen eines Reduktionsproduktes isolieren ließen, wurde der Destil-
lationsrückstand nach dem Erkalten filtriert und der auf dem Filter
bleibende zinkhaltige Schlamm wiederholt mit heißem Alkohol extrahiert.
Die Auszüge schieden ein gelbliches, undeutlich krystallinisches Pulver
ab, leicht löslich in Aceton und Essigester, schwerer in Methyl- und
Äthylalkohol. Schmelzpunkt, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus
letzterem, etwa 235°.

0.1116 g Sbst.: 0.3387 g CO_2 , 0.0698 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_2$. Ber. C 81.94, H 8.13.

$C_{22}H_{22}O_2$. » » 82.97, » 6.69.

Gef. » 82.77, » 7.00.

1-Phenyl-*R*-pentan-3-ol, $C_{11}H_{14}O$ (Formel VII auf S. 191).

10 g rohes Phenyl-*R*-pentenon wurden in 400 ccm Äther gelöst
und unter gelegentlichem, vorsichtigem Wasserzusatz mit 20 g Natrium
reduziert. Als alles Metall in Lösung gegangen war, wurde die äthe-
rische Schicht abgehoben, über geschmolzener Pottasche getrocknet
und der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand
unter vermindertem Druck fraktioniert.

Phenylpentanol, das so in einer Ausbeute von etwa 60 % der
Theorie erhalten wird, ist eine farblose Flüssigkeit von eigenartig an-
genehmem Geruch. Es siedet unter 10 mm Druck bei 155—156° und
erstarrt im Eiskochsalzgemisch gelatinös, ohne Neigung zum Krystalli-
sieren zu verraten.

0.1751 g Sbst.: 0.5244 g CO_2 , 0.1160 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.45, H 7.55.

$C_{11}H_{14}O$. » » 81.43, » 8.70.

Gef. » 81.40, » 8.70.

Phenyl-*R*-pentanol-acetat, aus 6 g Phenylpentanol, 10 g Essigsäure-
anhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat durch Erhitzen auf 120° ge-
wonnen, bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl von angenehmem, an Styrol er-
innerndem Geruch. Kp._{12 mm} 154°.

0.2615 g Sbst.: 0.7330 g CO_2 , 0.1830 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.43, H 7.90.

Gef. » 76.45, » 7.83.

Phenyl-*R*-pentanol-phenylurethan, $C_{11}H_{18}O.CO.NH.C_6H_5$, aus äquimolekularen Mengen Alkohol und Phenylisocyanat, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 99—100° schmelzenden Blättchen.

0.1390 g Sbst.: 0.3906 g CO_2 , 0.0848 g H_2O .

$C_{18}H_{19}O_2N$. Ber. C 78.82, H 6.81.

Gef. » 78.64, » 6.82.

1-Phenyl-*R*-pentan-3-on, $C_{11}H_{12}O$ (Formel VIII auf S. 191).

Wenn man Phenyl-*R*-pentanol mit der 15-fachen Menge Eisessig verdünnt, die berechnete Menge Chromtrioxyd in etwas Eisessig gelöst hinzufügt und gelinde erwärmt, wird es in wenigen Minuten in das zugehörige Keton verwandelt. Dieses wurde mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, dem mit Natriumcarbonat neutralisierten Destillat durch Äther entzogen und nach dem Trocknen über geschmolzenem Kaliumcarbonat unter vermindertem Druck destilliert.

Phenyl-*R*-pentanon ist eine farblose, schwach, aber eigenartig riechende Flüssigkeit; $Kp_{10\text{ mm}}$ 154—155°.

0.1666 g Sbst.: 0.5031 g CO_2 , 0.1155 g H_2O .

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.45, H 7.55.

Gef. » 82.33, » 7.75.

Phenyl-*R*-pentanon-semicarbazon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Blättchen, Schmp. 181° unter Zersetzung.

0.1818 g Sbst.: 0.4425 g CO_2 , 0.1112 g H_2O .

$C_{12}H_{15}ON_3$. Ber. C 66.29, H 6.98.

Gef. » 66.38, » 6.84.

Dibenzal-phenyl-*R*-pentanon, $C_{25}H_{20}O$ (Formel IX auf S. 191).

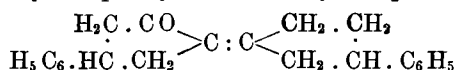
0.8 g Phenyl-*R*-pentanon wurden mit 1.1 g Benzaldehyd in Alkohol gelöst und zwei Tropfen Natronlauge zugesetzt. In kurzer Zeit war die Mischung zu einem Brei von Krystallen erstarrt, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, bei 181° schmelzende Blättchen bildeten. Sie wurden bei Zimmertemperatur durch trocknes Salzsäuregas nicht verändert; bei —10° nahmen sie eine zinnoberrote Farbe dadurch an, die aber beim Anwärmen schnell wieder verschwand¹⁾.

0.1168 g Sbst.: 0.3821 g CO_2 , 0.0612 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O$. Ber. C 89.24, H 5.99.

Gef. » 89.22, » 5.86.

¹⁾ Ganz ebenso verhält sich Dibenzal-*R*-pentanon (Vorländer, diese Berichte 36, 1476 [1903]).

Phenyl-*R*-pentylyden-Phenyl-*R*-pentanon,

4.8 g des ungesättigten Ketons wurden mit 0.37 g Natrium, gelöst in 7 ccm Alkohol, vermischt und einen Tag lang sich selbst überlassen. Dann wurden Alkohol und unverändertes Keton durch Wasserdampfdestillation entfernt, der nicht flüchtige Rückstand mit Äther aufgenommen und unter einem Druck von 10 mm fraktioniert. Die Hauptmenge desselben ging um 235° über; sie bildete ein dickflüssiges, gelbliches Öl und gab bei der Analyse die von der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ verlangten Werte.

0.1739 g Sbst.: 0.5447 g CO_2 , 0.1134 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 87.37, H 7.34.

Gef. » 87.42, » 7.46.

1-Phenyl-3-brom-*R*-pentan, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$ (Formel XI auf S. 192).

Zur Überführung in das Bromid wurde Phenylpentanol mit etwa der dreifachen Volumenmenge rauchender Bromwasserstoffsäure drei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Das rohe Bromid wurde mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt. Farblose, dem Phenyl-*R*-pentan ähnlich riechende Flüssigkeit, $\text{Kp.}_{10\text{ mm}}$ 139—140°.

0.1334 g Sbst.: 0.1124 g AgBr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}$. Ber. Br 35.53. Gef. Br 35.85.

Phenyl-*R*-pentan, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (Formel XV auf S. 192).

22 g Phenylbrom-*R*-pentan wurden mit der vierfachen Menge trockenem Äther und 2.4 g angeätzten Magnesiumspänen auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Metall verschwunden war. Dann wurde die Organomagnesiumverbindung unter sorgfältiger Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet, bei gewöhnlichem Druck fraktioniert und der in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie gewonnene Kohlenwasserstoff noch einmal über metallischem Natrium abdestilliert.

Phenyl-*R*-pentan ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von charakteristischem, angenehm aromatischem Geruch; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 213—215°; $d_{17} = 0.958$; $n_D = 1.5320$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ Mol.-Ref. Ber. 47.35. Gef. 47.26.

0.1457 g Sbst.: 0.4836 g CO_2 , 0.1232 g H_2O . — 0.1573 g Sbst.: 0.5209 g CO_2 , 0.1371 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Ber. C 90.34. H 9.66.

Gef. » 90.52, 90.32, » 9.46, 9.75

Phenyl-*R*-pentin, $C_{11}H_{12}$ (Formel XII, XIII auf S. 192).

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff kann entweder durch Wasserabspaltung aus Phenylpentanol oder bequemer durch Bromwasserstoffabspaltung aus Phenyl-*R*-pentylbromid dargestellt werden. Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die auf beiden Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch. Ob sie chemisch einheitliche Individuen, oder, was uns vorläufig wahrscheinlicher ist, ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren, der Δ^2 - und Δ^3 -Verbindung, sind, haben wir noch nicht feststellen können. Ein Versuch, diese Frage durch oxydativen Abbau des Kohlenwasserstoffs zu entscheiden, der entweder β - oder α -Phenylglutarsäure oder ein Gemisch von beiden hätte liefern müssen, führte zu keinem brauchbaren Resultat, da die Ausbeute an charakterisierbaren Oxydationsprodukten gering war und zu näherer Untersuchung nicht ausreichte.

Phenyl-*R*-pentin aus Phenyl-*R*-pentanol: Aus einem Tropftrichter wurden allmählich 5 g des Alkohols zu 10 g frisch geschmolzenem wasserfreiem Chlorzink gegeben, die in einem Fraktionierkölbchen vorsichtig erhitzt wurden. Aus dem abdestillierenden Rohprodukt gewannen wir durch wiederholtes Fraktionieren 2.1 g reinen Kohlenwasserstoff.

Phenyl-*R*-pentin aus Phenyl-*R*-pentylbromid: 17.4 g Bromid wurden mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol verdünnt, 4.5 g Kaliumhydroxyd, in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, hinzugefügt und das Ganze drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Bromkalium abfiltriert, der Alkohol abdestilliert¹⁾, der Rückstand mit Äther verdünnt, über Chlorcalcium getrocknet und unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (9.5 g) ging, nach eintägigem Stehen über metallischem Natrium, bei 223–225° über; $d_{20} = 0.965$; $n_D = 1.5356$.

$C_{11}H_{12}$ $\overline{4}$. Mol.-Ref. Ber. 46.95. Gef. 46.53.

0.3394 g Sbst.: 1.1426 g CO_2 , 0.2590 g H_2O .

$C_{11}H_{12}$. Ber. C 91.61, H 8.39.

Gef. » 91.81, » 8.54.

Phenyl-*R*-pentin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit; sein Geruch erinnert an den des gesättigten Kohlenwasserstoffs, ist aber süßlicher und stärker. Es entfärbt Bromwasser und alkalische Permanganatlösung momentan²⁾; ein Nitrosat versuchten wir vergebens daraus zu gewinnen.

¹⁾ Dabei geht eine kleine Menge Kohlenwasserstoff mit über, die durch Verdünnen und Ausäthern des Destillates gewonnen werden kann.

²⁾ Dasselbe tut übrigens auch das gesättigte Phenyl-*R*-pentin.

1-Phenyl-*R*-pentan-3-carbonsäure, $C_{12}H_{14}O_2$
(Formel XIV auf S. 192).

In eine Lösung von Phenyl-*R*-pentylmagnesiumbromid, die aus 6.8 g Phenyl-*R*-pentylbromid, 0.72 g Magnesium und 25 ccm Äther hergestellt war, wurde drei Stunden lang unter guter Kühlung trocknes Kohlendioxyd eingeleitet. Dann wurde das Reaktionsprodukt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und durch Ammoniakgas das phenyl-*R*-pentancarbonsaure Ammonium in langen, weißen Nadeln daraus abgeschieden. Es wurde abfiltriert, in Wasser gelöst, die durch den Salz noch anhaftende, ölige Nebenprodukte getrübe Lösung durch Ausschütteln mit Äther geklärt und die darauf wieder in Freiheit gesetzte Säure wiederum mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten dieses ätherischen Auszuges blieb sie als farbloses, dickflüssiges, sauer reagierendes Öl zurück, das in einer Kältemischung glasig erstarrte. Ausbeute etwa 70% der Theorie.

0.1507 g Sbst.: 0.5279 g CO_2 , 0.1293 g H_2O
 $C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.75, H 7.42.
Gef. » 75.73, » 7.61.

Die wäßrige Lösung des phenyl-*R*-pentancarbonsauren Ammoniums scheint sich allmählich unter Bildung von Phenyl-*R*-pentan zu zersetzen; sie trübt sich bei längerem Aufbewahren, und zugleich macht sich der Geruch des Kohlenwasserstoffs bemerkbar.

Silbernitrat fällt daraus, phenyl-*R*-pentancarbonsaures Silber als käsigen, weißen Niederschlag, lichtbeständig und unlöslich in Wasser und Alkohol.

0.1430 g Sbst.: 0.2538 g CO_2 , 0.0587 g H_2O .
 $C_{12}H_{13}O_2Ag$. Ber. C 48.48, H 4.41.
Gef. » 48.40, » 4.59.

Phenyl-*R*-pentancarbonsaures Calcium, aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit Calciumchlorid gewonnen, krystallisiert aus heißem Wasser in schönen, weißen, seidenglänzenden Nadeln.

0.1263 g Sbst.: 0.3178 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .
 $C_{24}H_{26}O_4Ca$. Ber. C 68.84, H 6.28.
Gef. » 68.63, » 6.42.

IV. Phenyl-*R*-pentenon und Organomagnesiumverbindungen.

1-Methyl-3-phenyl-*R*-pentadien, $C_{12}H_{12}$.

Wir lösten 1.72 g Magnesiumspäne in 8.6 g Jodmethyl, die wir mit 30 ccm Äther verdünnt hatten, und ließen dann langsam eine Lösung von 5 g Phenyl-*R*-pentenon in 200 ccm Äther hinzufließen. Jeder Tropfen davon verursachte einen hellgelben Niederschlag, der

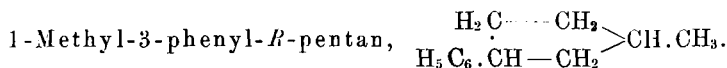
anfangs beim Umschütteln wieder verschwand, schließlich aber bestehen blieb. Die Mischung wurde eine Stunde im Sieden erhalten, darauf der Äther abdestilliert und der gelbbraune Rückstand noch weitere drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nun fügten wir den abdestillierten Äther wieder hinzu, zerlegten unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure, trockneten die ätherische Schicht über Kaliumcarbonat und destillierten das nach dem Abtreiben des Äthers zurückbleibende Reaktionsprodukt in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage unter vermindertem Druck. Bei 12 mm und 151° ging ein farbloses Öl über, das in der Vorlage strahlig-krystallinisch erstarrte und sich bei der Analyse als der erwartete zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff erwies (Ausbeute 3.5 g):

0.1988 g Subst.: 0.6706 g CO₂, 0.1367 g H₂O.

C₁₂H₁₂. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.00, » 7.69.

Methylphenyl-*R*-pentadien wird aus Benzol oder Petroläther in großen, farblosen Krystallen vom Schmp. 62° erhalten. In einer Wasserstoffatmosphäre scheint es sich längere Zeit unverändert aufbewahren zu lassen. An der Luft dagegen färbt es sich schnell und ist in einigen Stunden völlig verharzt. Mit trockenem Salzsäuregas behandelt, färbt es sich rotviolett. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit kirschroter Farbe und wird durch baldiges Eintragen der Lösung in Eiswasser unverändert und krystallinisch wieder ausgefällt. Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht. Mit Eisenchlorid liefert es in trockenem Äther eine krystallinische Fällung, zuerst violett, nach einigem Stehen dunkelblau gefärbt. Mit Diazobenzolchlorid in alkoholischer Lösung zusammengebracht, gibt es zunächst eine rotbraune Färbung, dann einen schwarzbraunen, flockig-amorphen Niederschlag. Dagegen hatten unsere Bemühungen, es mit Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon, Oxalester oder Äthylnitrit zu kondensieren, bisher wie erwähnt keinen positiven Erfolg.



5 g Phenylpentanon wurden in der eben beschriebenen Weise mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion gebracht, das entstandene Methylphenylpentadien in 200 ccm Äther gelöst und unter gelegentlichem Wasserzusatz mit 12 g Natrium reduziert. Die ätherische Lösung wurde dann gewaschen, getrocknet und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Sie ergab 3 g eines farblosen Kohlenwasserstoffes vom Kp. 230—235°, der zwar sodaalkalische Permanganatlösung und Bromwasser sofort entfärbte, sich aber durch seine Zusammensetzung und

seine Molekularrefraktion als nächsthöheres Homologes des Phenyl-*R*-pentans erwies:

0.2130 g Sbst.: 0.7001 g CO₂, 0.1907 g H₂O.
 C₁₂H₁₆. Ber. C 89.72, H 10.25.
 Gef. » 89.93, » 10.07.
 $d_{17} = 0.950$, $n_D^{17} = 1.5276$.

C₁₂H₁₆| $\bar{3}$. Mol.-Ref. Ber. 51.96. Gef. 51.85.

1-Äthyl-3-phenyl-*R*-pentadien, C₁₃H₁₄,

wurde auf demselben Wege wie die Methylverbindung aus 6.9 g Bromäthyl, 1.72 g Magnesium und 5 g Keton dargestellt. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weiße, halbfeste Masse, erstarrt beim Abkühlen zu weißen, seidenglänzenden Nadeln und siedet unter 12 mm Druck bei 170—175°.

0.2006 g Sbst.: 0.6734 g CO₂, 0.1504 g H₂O.
 C₁₃H₁₄. Ber. C 91.55, H 8.34.
 Gef. » 91.71, » 8.29.

Durch Reduktion mit Natrium und feuchtem Äther gewannen wir daraus

1-Äthyl-3-phenyl-*R*-pentan,
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{.CH---CH}_2 \end{array} \text{ > CH.C}_6\text{H}_5,$$

das ein farbloses, leichtbewegliches Liquidum darstellt und unter gewöhnlichem Druck bei etwa 270° siedet.

$d_{17} = 0.948$, $n_D^{17} = 1.5276$.
 C₁₃H₁₈| $\bar{3}$. Mol.-Ref. Ber. 56.55. Gef. 56.51.

0.1647 g Sbst.: 0.5418 g CO₂, 0.1567 g H₂O.
 C₁₃H₁₈. Ber. C 89.58, H 10.42.
 Gef. » 89.72, » 10.57.

1.3-Diphenyl- $\Delta^{1,3}$ -*R*-pentadien,
$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{C---CH} \\ \text{H}_5\text{C}_6\text{.C=CH} \end{array} \text{ > C.C}_6\text{H}_5.$$

10 g Phenyl-*R*-pentenon, in 400 ccm Äther gelöst, wurden allmählich zu einer Auflösung von 1.54 g Magnesium in 30 ccm Äther und 10 g Brombenzol gefügt und dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, die sich dabei tief rot färbte, zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Schon beim Abdestillieren des Äthers schieden sich glänzende Krystallblättchen ab; sie gingen durch Umkrystallisieren aus heißem Äthylalkohol in gelbliche, bei 156° schmelzende Nadeln über. Den Analysenresultaten nach lag

in ihnen nicht der erwartete tertiäre Alkohol, sondern bereits der durch Wasserabspaltung daraus entstandene Kohlenwasserstoff vor:

0.1492 g Subst.: 0.5110 g CO₂, 0.0878 g H₂O.

C₁₇H₁₄. Ber. C 93.53, H 6.47.

Gef. » 93.41, » 6.58.

Die neue Verbindung wird von den meisten organischen Lösungsmitteln schwer, leichter nur von Essigester und Benzol aufgenommen; die Lösungen zeigen starke blaue Fluorescenz. Mit trockenem Chlorwasserstoffgas färbt sie sich zunächst grün, dann rotbraun und zerfließt. Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe und intensiver dunkelblauer Fluorescenz. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser wird die Lösung grün und scheidet bei weiterem Verdünnen den Kohlenwasserstoff unverändert wieder ab. Mit Pikrinsäure verbindet er sich anscheinend nicht; Eisenchlorid ruft in seiner ätherischen Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag hervor, der, auf dem Platinblech erhitzt, mit stark rußender Flamme unter Hinterlassung von Eisenoxyden verbrennt.

38. A. Gutbier und A. Hüttlinger: Zur Kenntnis des Rhodiums.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung, welche behufs Auffindung eines für die Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums geeigneten Analysenmaterials unternommen wurde, haben wir uns mit den Halogenosalzen des Rhodiums beschäftigt, über welche bisher nur sehr wenig bekannt geworden ist¹⁾.

Wir haben zunächst die älteren Literaturangaben revidiert und in Übereinstimmung mit Seubert und Kobbé²⁾ gefunden, daß Kaliumpentachlororhodiat³⁾, wie schon Berzelius⁴⁾ und Claus⁵⁾ angegeben haben, mit 1 Mol. Wasser krystallisiert, also nicht, wie E. Leidié⁶⁾ gemeint hat, aus wäßriger Lösung wasserfrei erhalten wird.

Natriumhexachlororhodiat krystallisiert nach Claus mit 12 Mol., nach Berzelius und nach Leidié nur mit 9 Mol. H₂O; die von uns

¹⁾ Hr. W. C. Heräus-Hanau hat die große Liebesswürdigkeit gehabt, für uns chemisch reines Rhodium darstellen zu lassen; auch an dieser Stelle danken wir ihm herzlichst für die Überlassung des kostbaren Materials.

²⁾ Diese Berichte **23**, 2557 [1890]. ³⁾ Nomenklatur nach A. Werner.

⁴⁾ Schw. **22**, 317 [1828]; Pogg. Ann. **13**, 437 [1828].

⁵⁾ Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, 72 [1854].

⁶⁾ Compt. rend. **106**, 1079 [1888].