

synthetisch nach Knoevenagel durch Kondensation von Acetessigeste mit dem Homologen des Mesityloxyds von den oben erwähnten amerikanischen Autoren Ekeley und Howe dargestellt wurden; da die beiden letzten Isomeren eine höhere Siedetemperatur aufweisen, ist anzunehmen, daß durch Kondensation unter dem Einfluß von Natrium-amid vorwiegend die beiden ersten Isomeren erhalten werden.

Hydrierung des Homo-isophorons unter Druck.

Das Isophoron und seine Homologen sind bisher unter Druck noch nicht hydriert worden, es war also nicht uninteressant zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes, es auch einer Hydrierung zu unterwerfen. Zwei Versuche wurden angestellt: Im ersten wurde das Homo-isophoron in Gegenwart von Nickeloxyd bei 220–240° während einer Dauer von 20 Stdn. hydriert; hierbei war keine völlige Hydrierung des Ketons eingetreten. Das Hydrierungsprodukt besaß folgende Eigenschaften: Es war eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die Permanganat nicht entfärbte. Die Siedetemperatur war 226–236° ($n_D^{18} = 1.4790$, $d_{25}^{20} = 0.9200$).

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 79.1, H 12.09. Gef. C 78.57, H 11.84.

Bei 220° findet also nur Aufhebung der Doppelbindung statt, was zur Bildung eines gesättigten Ketons führt.

Im zweiten Versuch wurde das Homo-isophoron in Gegenwart eines Gemisches von Nickeloxyd und Aluminiumoxyd bei 260–280°, gleichfalls während einer Dauer von 20 Stdn., hydriert. In diesem Fall war eine völlige Hydrierung des Ketons eingetreten, das Reaktionsprodukt erschien gleichfalls als farblose Flüssigkeit; sie reagierte nicht mit Nitriergemisch; ihr eigentümlicher Geruch erinnerte stark an den des französischen Terpentin; ihre Siedetemperatur war 188–198°; $n_D^{18} = 1.4558$, $d_{25}^{20} = 0.8217$.

$C_{12}H_{24}$. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.24, H 14.01.

Bei 280° findet also völlige Hydrierung des Homo-isophorons unter Bildung des entsprechenden hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffes statt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Lehrer Hrn. Prof. W. N. Ipatiew, für seine wertvollen Ratschläge und Anweisungen bei der Durchführung obiger Arbeit, meinen Dank auszusprechen.

449. Julius v. Braun und Martin Kühn: Ungesättigte Reste in chemischer und pharmakologischer Beziehung (VI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

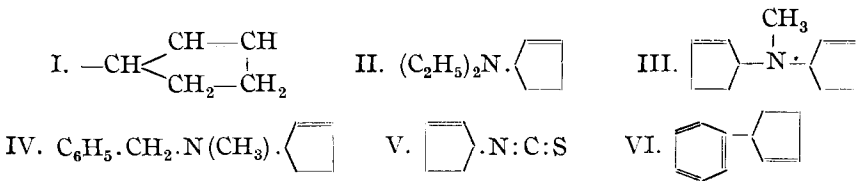
(Eingegangen am 5. November 1927.)

Aus den bisherigen Versuchen, die das in der Überschrift genannte Thema betreffen¹⁾, hatte sich ergeben: 1. daß ganz allgemein Reste, die in einer offenen Kette β, γ -ständig zum Ende eine Doppelbindung oder eine Acetylen-Bindung, ferner einen Trimethylen-, einen Furan-Ring oder ein ähnlich ungesättigtes Zentrum tragen, sich durch besonders lockeren Sitz

¹⁾ vergl. B. 51, 79 [1918], 54, 2081 [1921], 55, 3536 [1922], 56, 538 [1923], 59, 1081 [1926].

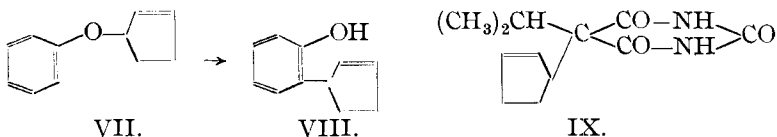
am N, O, S und Halogen auszeichnen, und daß 2. die Einführung dieser Reste an Stelle des *N*-Methyls in das Kodein die pharmakologische Wirkung dieses Alkaloids in das Gegenteil umschlagen läßt. Der stärkste Effekt wird in Bezug sowohl auf 1. als auch 2. von der Doppelbindung hervorgerufen, und zwar einerlei, ob es sich um den denkbar einfachsten Rest der genannten Art, das Allyl $-\text{CH}_2\text{.CH:CH}_2$, oder um seine Derivate, wie z. B. $-\text{CH}_2\text{.CBr:CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{.CH:CH.CH}_3$ usw., handelt. Es war nach diesen Ergebnissen von besonderem Interesse zu erfahren, ob der Einfluß der Doppelbindung sich in derselben Richtung, vielleicht sogar quantitativ nur wenig geschwächt auch dann äußern würde, wenn sie als Bestandteil größerer und komplizierter gebauter Reste auftreten und nur der Bedingung gehorchen würde, daß sie β, γ -ständig zu dem Liganden sich befindet, an welchem der betreffende Rest sitzt. Zur Prüfung dieser Frage zogen wir den Cyclopentenylrest (I) heran; sein Chlorid kann verhältnismäßig einfach aus Cyclopentadien dargestellt werden²⁾ und stellt einen Baustein dar, mit dessen Hilfe das für die Beantwortung der vorhin aufgeworfenen Fragen notwendige Material sich in der Tat beschaffen ließ.

Zur Beantwortung der Frage, mit welcher relativen Festigkeit der Cyclopentenylrest am Stickstoff sitzt, zogen wir die Basen II, III und IV



heran. II löste bei der Behandlung mit Bromcyan ausschließlich den Cyclopentenylrest ab unter Bildung von *N*-Diäthyl-cyanamid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.CN}$; auch III änderte sich — zum Zeichen dafür, daß selbst der Methylrest den Cyclopentenylrest an Bindungsfestigkeit übertrifft — ausschließlich in der Richtung, daß sich *N*-Cyclopentenyl-*N*-methyl-cyanamid bildete, und erst bei IV konnten wir die gleichzeitige Ablösung des Benzyl- und Cyclopentenylrestes wahrnehmen. Der letztere Rest gehört also in der Tat zu der Gruppe der am Stickstoff locker sitzenden Radikale, ist aber fester als das Allyl gebunden.

Ähnlich dem Allyl verhält sich das Cyclopentenyl, wenn man es an Rhodan zu binden versucht: Rhodanammonium und Cyclopentenylchlorid geben selbst unter Kühlung ein ausgesprochen senfö-artig riechendes Produkt, das nach einmaligem Überdestillieren im Vakuum restlos aus dem Senfö- des Cyclopentenyl-amins (V) besteht, und mit derselben Leichtigkeit wie Allylhalogenide setzt sich Cyclopentenylchlorid mit Organomagnesiumverbindungen, z. B. mit Mg-Brom-benzol zu VI um. Ganz überraschend leicht im Vergleich zum Allyl wandert das Cyclopentenyl im Phenyl-cyclopentenyl-äther (VII) vom Sauerstoff in den Benzolkern: beträchtliche Mengen des *o*-Cyclopentenyl-phenols (VIII) bilden sich



²⁾ vergl. Kraemer und Spilker, B. 29, 552 [1896].

schon, wenn Natrium- oder Kaliumphenolat in der Kälte mit Cyclopentenylchlorid umgesetzt werden, eine weitere Menge entsteht beim Überdestillieren des Äthers, wobei aber die Reaktion von einer Komplikation begleitet ist, auf die wir im experimentellen Teil näher eingehen.

Der im ganzen vollständigen chemischen Analogie der Cyclopentenyl- und Allylverbindungen entspricht eine weitgehende Ähnlichkeit im pharmakologischen Verhalten: Kodein, in welchem der Cyclopentenylrest an Stelle des Methylrestes an den Stickstoff angegliedert ist, zeigt nach freundlicher Feststellung von Hrn. Geh. Rat Pohl, Breslau, qualitativ dieselbe, nur quantitativ etwas schwächere, atem-erregende Wirkung, wie sie für das Allyl-norkodein so charakteristisch ist, und die dem Noctal (Isopropyl-allyl-barbitursäure) entsprechende Cyclopentenylverbindung IX besitzt fast gleiche schlafmachende Eigenschaften: man kann also in der Tat sagen, daß eine β, γ -Stellung der Doppelbindung in einem organischen Rest chemisch und pharmakologisch in vieler Hinsicht einen so starken Einfluß äußert, daß neben ihm die anderen strukturellen Momente nur wenig ins Gewicht fallen.

Beschreibung der Versuche³⁾.

Cyclopentenyl-diäthyl-amin (II).

1 Mol. Cyclopentenylchlorid in 30-proz. Benzol-Lösung wurde langsam bei 0° zu 3 Mol. Diäthylamin in Benzol gesetzt, der nach 12-stdg. Stehen von einer Krystallmasse durchsetzte Kolbeninhalt 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und die saure Lösung alkalisch gemacht. Beim Fraktionieren des abgeschiedenen Öls konnte zwischen 164—165° das in der Überschrift genannte Amin als farblose, stark basisch riechende Flüssigkeit gefaßt werden. Ausbeute 70%.

0.1012 g Subst.: 8.6 ccm N (16°, 758 mm). — $C_9H_{17}N$. Ber. N 10.08. Gef. N 10.00.

Das in Wasser und Alkohol äußerst leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 127°, das citronengelbe Pikrat bei 124°.

Wenn man die Base in ätherischer Lösung mit Bromcyan erst in der Kälte zusammenbringt und dann kurz erwärmt, so scheidet sich eine braune, krystallinische, von etwas Öl durchtränkte Masse ab, die sich durch Behandlung mit Holzgeist farblos und rein erhalten läßt, bei 133° schmilzt und sich nicht als Anlagerungsprodukt von Cyclopentenylbromid an die Ausgangsbasis, sondern als deren Bromhydrat erweist (ber. 36.33 Br, gef. 36.35 Br). Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abäthern ein Öl, das unter 11 mm bei 70° siedet und sich als Diäthyl-cyanamid entpuppt.

Cyclopentenyl-methyl-amin, $C_5H_9.NH.CH_3$, und Dicyclopentenyl-methyl-amin (III).

4 Mol. Methylamin und 1 Mol. Cyclopentenylchlorid wurden in 20-proz. Benzol-Lösung mehrere Tage sich selber überlassen, dann wurde 2 Stdn. im Rohr auf 60° erwärmt und wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ein von 70° bis über 160° siedendes, basisches Reaktionsprodukt, das durch mehrmalige sorgfältige Destillation in einen größeren, bei 123° und einen

³⁾ Zum Teil mitbearbeitet von Hrn. S. Siddiqui.

kleineren, bei 100° (15 mm) siedenden Teil zerlegt werden kann. Die niedere Fraktion (50 % vom Gewicht des Cyclopentenylchlorids) stellt die sekundäre Base dar.

0.0890 g Sbst.: 10.90 ccm N (24°, 760 mm). — $C_6H_{13}N$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.07.

Sie bildet ein luft-beständiges Chlorhydrat vom Schmp. 124° und ein Pikrat vom Schmp. 136°.

Die höhere Fraktion (25 % vom Gewicht des Cyclopentenylchlorids) besteht aus der tertiären Base:

0.1104 g Sbst.: 8.4 ccm N (24°, 760 mm). — $C_{11}H_{12}N$. Ber. N 8.60. Gef. N 8.74, und läßt sich durch ein gut krystallisiertes Pikrat (Schmp. 129°) charakterisieren, während das Chlorhydrat ölig ist. Mit Bromcyan in Äther findet schon in der Kälte eine Reaktion statt, die zur Abscheidung einer rotbraunen, ein wenig schmierigen Masse — im wesentlichen das Bromhydrat der Ausgangsbasis — führt. Im Äther gelöst findet sich ein Öl, das unter 12 mm um 110° destilliert, den charakteristischen Geruch der Cyanamide besitzt und sich als Cyclopentenyl-methyl-cyanamid erweist.

0.0758 g Sbst.: 14.70 ccm N (19°, 753 mm). — $C_7H_{10}N_2$. Ber. N 22.97. Gef. N 22.57.

Cyclopentenyl-methyl-benzyl-amin (IV).

Methyl-benzyl-amin und Cyclopentenylchlorid setzen sich in Benzol-Lösung in der Kälte kaum, auf dem Wasserbade sehr schnell um. Die tertiäre Base, die unter 12 mm bei 130° siedet, kann von dem sekundären Ausgangsamin durch zweimalige Destillation glatt getrennt werden; sie ist schwach gelblich gefärbt, leicht beweglich und von nur schwachem Geruch.

0.1202 g Sbst.: 7.80 ccm N (17°, 758 mm). — $C_{13}H_{17}N$. Ber. N 7.49. Gef. N 7.61.

Das in Äther erst ölig ausfallende Pikrat wird allmählich fest und krystallisiert aus Alkohol in orangen Nadeln vom Schmp. 115°.

Die mehrtägige Einwirkung von Bromcyan bei Raum-Temperatur in Gegenwart von wenig Äther führt zur Abscheidung einer etwas schmierigen Krystallmasse, in welcher 1. das Bromhydrat der Ausgangsbasis und 2. ein quartäres Bromid enthalten ist, das wir aber nicht ganz rein herausarbeiten konnten. Im Äther hinterbleibt nach dem Ausschütteln mit verd. Säure ein unter 14 mm von 125—145° siedendes, gelbliches Öl, dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch von Methyl-benzyl- und Methyl-cyclopentenyl-cyanamid hinweist:

0.0908 g Sbst.: 17.5 ccm N (25°, 755 mm).

$C_7H_{16}N_2$. Ber. N 22.97. $C_9H_{10}N_2$. Ber. N 19.20. Gef. N 21.92.

Die Gegenwart beider Stoffe konnten wir qualitativ dadurch nachweisen, daß wir das Produkt einer energischen Einwirkung von konz. Salzsäure bei 130° aussetzten: neben einer salzsauren Lösung befand sich im Rohr ein Öl, das leicht als Benzylchlorid erkannt werden konnte; die saure Lösung enthielt Methylamin und eine chlorhaltige Base, die beim Destillieren geringe Zersetzungs-Erscheinungen zeigte, ganz ähnlich, wie ein Präparat, das wir aus Cyclopentenyl-methyl-amin durch Erwärmen mit konz. Salzsäure vergleichshalber darstellten.

Cyclopentenylsenföl (V).

In Benzol oder Toluol suspendiertes Ammoniumrhodanid reagiert in der Kälte mit Cyclopentenylchlorid nur träge. Beim Anwärmen auf dem Wasserbade macht sich aber bald eine Umsetzung bemerkbar, und es tritt scharfer Senföl-Geruch auf. Wenn man nach einer Stunde das Chlor-

ammonium mit Wasser herauslöst und die Benzol-Lösung destilliert, so geht unter 14 mm bei 75–90° — bei nochmaligem Rektifizieren scharf bei 80° — eine farblose Flüssigkeit von der erwarteten Zusammensetzung über:

0.0920 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 759 mm). — C₆H₇NS. Ber. N 11.21. Gef. N 11.38, die sich in ihrem Verhalten gegen Basen als reines Senföl erweist.

Die mit ihrer Hilfe entstehenden Thioharnstoffe besitzen wenig erfreuliche Eigenschaften. Das mit Anilin sich bildende Produkt ist zähölig, das mit *p*-Toluidin entstehende fest, kommt aber aus Alkohol in nur undeutlich krystallinischer Form (Schmp. 186°) heraus. Selbst der β-Naphthyl-cyclopentenyl-thioharnstoff (Ber. N 10.45. Gef. N 10.39) wird aus Benzol mit Petroläther nur als ein amorphes Pulver gefällt.

Cyclopentenyl-benzol (VI).

Cyclopentenylchlorid gibt mit einer ätherischen, aus Brom-benzol und Magnesium bereiteten Lösung schon in der Kälte eine sehr energische Reaktion unter Abscheidung von Mg-Halogenid. Erwärmt man zum Schluß noch etwas und verarbeitet wie gewöhnlich, so erhält man beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes neben einem über 100° (13 mm) siedenden Nachlauf (Diphenyl) als Hauptfraktion (75% der Theorie) einen dünnflüssigen, bei 85–100° siedenden Kohlenwasserstoff, der bei nochmaligem Fraktionieren im wesentlichen bei 92–93° destilliert.

0.1213 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₁₁H₁₂. Ber. C 91.58, H 8.39. Gef. C 91.49, H 8.18.

$d_4^{19} = 0.9668$, $n_D^{19} = 1.5396$, Mol.-Refr. ber. für C₁₁H₁₂ | $\bar{4}$ 46.92, gef. 46.50.

Die Verbindung dürfte isomer, vielleicht auch identisch mit einem von Borsche und Menz⁴⁾ auf ziemlich umständlichem Wege dargestellten Cyclopentenyl-benzol sein, in dem die Lage der Doppelbindung unsicher ist. In Chloroform bei 0° nimmt unser Präparat scharf zwei Atome Brom auf, ohne daß eine merkliche Bromwasserstoff-Abspaltung erfolgt. Saugt man das Lösungsmittel im Vakuum ab, so hinterbleibt ein Öl, das im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe sich beim Destillieren etwas zersetzt, aber unter 1 mm ohne wesentliche BrH-Abgabe überdestilliert werden kann (Sdp. 130 bis 135°).

0.1326 g Sbst.: 0.1620 g AgBr. — C₁₁H₁₂Br₂. Ber. Br 52.58. Gef. Br 52.32.

Beim Stehen färbt sich das Produkt allmählich. Unsere Versuche, daraus mit Alkali bzw. organischen Basen 2 Mol. BrH abzuspalten und zum phenylierten Cyclopentadien zu gelangen, haben einstweilen noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt und sollen daher hier nicht näher geschildert werden. — Über die Reduktion des Cyclopentenyl-benzols zum Phenyl-cyclopentan finden sich Angaben in der auf S. 2557 folgenden Abhandlung.

o-Cyclopentenyl-phenol (VIII).

Wenn man fein gepulvertes, sorgfältig getrocknetes Natriumphenolat⁵⁾ in Toluol suspendiert und unter Kühlung Cyclopentenylchlorid zusetzt, so tritt sofort Umsetzung unter Erwärmung, Bildung von gelatinösem Kochsalz und Entwicklung von Cyclopentadien-Geruch ein. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis der scharfe Geruch

⁴⁾ B. 45, 206 [1912]; vergl. auch die auf S. 2557 folgende Abhandlung.

⁵⁾ Mit Kaliumphenolat ist der Reaktionsverlauf der gleiche.

des Cyclopentenylchlorids verschwunden ist, und schüttelt nach Zusatz von Äther und Natronlauge durch.

Der alkalische Teil läßt beim Ansäuern ein Öl ausfallen, das Phenol (Sdp. 80—90° in Vak.) und *o*-Cyclopentenyl-phenol (Sdp. um 130°) enthält: die Bildung des ersteren erfolgt zweifellos durch Spaltung des primär gebildeten Cyclopentenyl-phenyl-äthers (VII) unter gleichzeitigem Entstehen von Cyclopentadien. Die alkali-unlösliche Flüssigkeit liefert nach dem Abtreiben des Äthers und Toluols ein Öl, das in weiten Grenzen — von 110—200° (12 mm) — destilliert und dann noch einen kleinen, dickölgigen Rückstand hinterläßt; es tritt dabei deutlich Cyclopentadien-Geruch auf. Zieht man nochmals mit Alkali aus, so geht wieder *o*-Cyclopentenyl-phenol in Lösung, und der Rückstand, ein grünliches, zähes Öl, zeigt das gleiche Verhalten bei der Destillation: Sdp. 120—200°, Cyclopentadien-Geruch, kleiner, undestillierbarer Rückstand. Die Analysen des Öls stimmen annähernd auf 1 Mol. Phenol + 2 Mol. Cyclopentadien (bzw. 1 Mol. Cyclopentenyl-phenol + 1 Mol. Cyclopentadien), und wir glauben, daß in der Tat Produkte einer Vereinigung dieser Komponenten vorliegen dürften. Da unseres Wissens über die Fähigkeit der Phenole, sich mit Cyclopentadien zu vereinigen, keine Beobachtungen vorliegen⁶⁾, haben wir in orientierenden Versuchen, ohne den Gegenstand einstweilen weiter zu verfolgen, festgestellt, daß sie es in der Tat, zum Teil mit sehr großer Energie tun (während Phenol-äthern diese Eigenschaft abgeht), wenn eine Spur Salzsäure zugegen ist. Die entstehenden Verbindungen stellen dicke, zur Untersuchung wenig einladende Öle dar.

Das *o*-Cyclopentenyl-phenol, von dem noch vielleicht ein Quantum im alkali-unlöslichen Teil, gebunden an Cyclopentadien, enthalten ist, siedet unter 12 mm bei 133—135° und stellt eine farblose, sich beim Stehen allmählich färbende Flüssigkeit dar.

0.0994 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0674 g H₂O.

C₁₁H₁₂O. Ber. C 82.46, H 7.56. Gef. C 82.21, H 7.81.

Seine Benzoyl- und Acetylverbindung sind ölig; der mit Alkali und Dimethylsulfat dargestellte Methyläther siedet unter 15 mm bei 125°.

0.1527 g Sbst.: 0.4588 g CO₂, 0.1078 g H₂O.

C₁₂H₁₄O. Ber. C 82.60, H 8.10. Gef. C 82.24, H 7.91.

N-Cyclopentenyl-norkodein.

Norkodein (2 Mol.) und Cyclopentenylchlorid (1 Mol.) in Toluol-Lösung reagieren schon bei Raum-Temperatur und scheiden einen Krystallbrei ab. Man erwärmt nach 12-stdg. Stehen 1 Stde. auf 90°, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in verd. warmer Essigsäure und läßt erkalten, wobei sich etwas salzsaures Norkodein abscheidet. Der Rest wird als Nitrosoverbindung gefällt und die tertiäre Base aus dem Filtrat durch Zusatz von Soda isoliert. Sie stellt ein feines, bei 60—70° schmelzendes Pulver dar und wird zur Reinigung in Äther gelöst und mit Petroläther von einigen klebrigen Verunreinigungen befreit. Beim langsamen Eindunsten kommt das Produkt als fein krystallines, farbloses Pulver vom Schmp. 113° heraus.

⁶⁾ Nur über die Fähigkeit des Thio-phenols, sich mit Cyclopentadien zu verbinden, liegt eine Angabe von Posner, B. 38, 656 [1905], vor.

Das Chlorhydrat fällt in ätherischer Lösung feinpulverig aus, nach dem Umlösen aus Alkohol-Äther sintert es etwa bei 180° und schmilzt bei 188°.

0.0956 g Sbst.: 3 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1118 g Sbst.: 0.0412 g AgCl.

$C_{22}H_{26}O_3NCl$. Ber. N 3.70, Cl 9.14. Gef. N 3.68, Cl 9.12.

Cyclopentenyl-5-isopropyl-5-barbitursäure (IX).

Zur Darstellung dieses Analogons des Noctals wurde so verfahren, daß 1 Mol. Isopropyl-5-barbitursäure, die wir der großen Freundlichkeit von Hrn. Direktor F. Boedecker in Berlin-Britz verdanken, mit 1 Mol. $NaOCH_3$ in Holzgeist umgesetzt, die Lösung zur Trockne gedampft, die Na-Verbindung in Toluol suspendiert und mit 1 Mol. Cyclopentenylchlorid versetzt wurde. Die Reaktion kam auf dem Wasserbade in Gang; nach 2 Stdn. wurden Wasser und Äther zugesetzt, die Schichten getrennt, die nicht-wäßrige Schicht bei 50° im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit und die zurückbleibende, nach Cyclopentadien riechende, lockere Krystallmasse durch Behandlung mit Petroläther und dann mit verd. Alkohol in etwas Ausgangssubstanz und die neue Barbitursäure zerlegt. Diese ist sehr leicht löslich in Alkohol, auch in warmem Wasser und schmilzt bei 171—172°.

0.1130 g Sbst.: 12.0 ccm N (24°, 756 mm). — $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.88. Gef. N 11.87.

Sie wirkt, wie bereits erwähnt, dem Noctal fast gleich.

450. Julius v. Braun und Martin Kühn: Friedel-Craftssche Reaktion mit nicht aromatisch gebundenem Wasserstoff.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. November 1927.)

Vor 15 Jahren¹⁾ machte der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Deutsch die auffallende und bis heute noch ohne Analogie dastehende Feststellung, daß ϵ -Phenyl-*n*-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$, sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid so verändert, daß das Chlor statt mit aromatischem Wasserstoff unter Bildung von Benzosuberan zu reagieren, im wesentlichen mit dem Wasserstoff der aliphatischen Pentamethylenkette austritt und Phenyl-cyclopentan, $C_6H_5 \cdot CH < [CH_2]_4$, entsteht. Das Produkt lieferte bei der Oxydation Benzoesäure (und nicht Phthalsäure) und zeigte sehr weitgehende Ähnlichkeit mit einem Kohlenwasserstoff, welchen Borsche und Menz²⁾ ausgehend vom Phenacyl-acetessigester über eine Reihe von Zwischenstufen gewonnen hatten. Eine vollständige Übereinstimmung war allerdings nicht vorhanden; wir unterließen es aber damals, dieser kleinen Diskrepanz nachzugehen und die Konstitution unseres Kohlenwasserstoffs restlos zu klären, weil das Vergleichsobjekt uns in einer Beziehung etwas verdächtig erschien: es zeigte in der Dichte (0.958) und Lichtbrechung (1.5320) kaum eine Verschiedenheit von dem wasserstoffärmeren Phenyl-cyclopentan (mit den Werten 0.965 und 1.5356), während alle Analogien -- z. B. der Vergleich des Propyl- und Allyl-benzols, des *n*-Butyl- und β -Butenyl-benzols -- Differenzen von mindestens zwei Einheiten in der zweiten Dezimale erwarten ließen.

¹⁾ B. 46, 1267 [1912].

²⁾ B. 41, 190 [1908].