

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.)

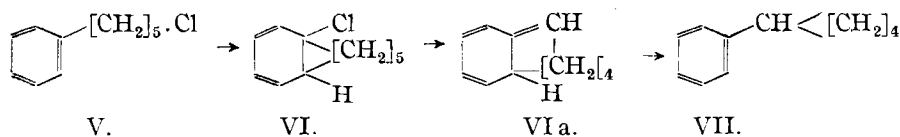
Vor 15 Jahren¹⁾ machte der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Deutsch die auffallende und bis heute noch ohne Analogie dastehende Feststellung, daß ϵ -Phenyl-*n*-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$, sich unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid so verändert, daß das Chlor statt mit aromatischem 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].

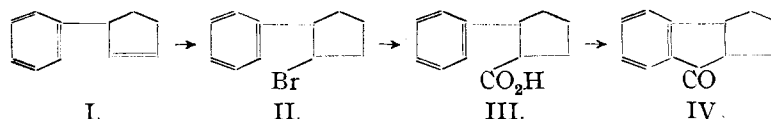
Die willkommene Möglichkeit, ein absolut einwandfreies Phenyl-cyclopentan zum Vergleich heranzuziehen, gab uns die in der voranstehenden Mitteilung beschriebene Synthese des Phenyl-cyclopentens (I) aus einem den Fünfring sicher enthaltendem Stoff, nämlich dem Cyclopentenylchlorid. Die vollständige Absättigung der Doppelbindung auf katalytischem Wege konnten wir zwar nicht erreichen, aber die Darstellung des gesättigten Kohlenwasserstoffs gelang uns leicht durch Anlagerung von Bromwasserstoff und reduktive Entfernung des Broms³⁾. Ein Vergleich mit dem Phenyl-cyclopentan ergab überraschenderweise, daß in der Tat hier die Absättigung der Doppelbindung durch Wasserstoff, so wie das bei den Präparaten von Borsche und Menz der Fall war, von nur äußerst geringem Einfluß auf die Dichte und Lichtbrechung ist, und der weitere Vergleich mit dem aus Phenyl-amylochlid entstehenden Kohlenwasserstoff bestätigte den früheren Befund, daß zwischen den beiden zwar weitgehende Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, aber keine völlige Übereinstimmung besteht. Trotzdem konnten wir, als uns nunmehr das Vergleichsmaterial in genügender Menge zur Verfügung stand, sicher feststellen, daß das Produkt der Aluminiumchlorid-Einwirkung im wesentlichen Phenyl-cyclopentan darstellt: beide Kohlenwasserstoffe gaben bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid dasselbe (flüssige) Keton $C_5H_{11}.C_6H_4.CO.CH_3$, welches durch das feste Semicarbazon identifiziert werden konnte.

Die Frage des Reaktionsverlaufs beim Ringschluß des Phenyl-amylochrids bietet ein besonderes Interesse mit Rücksicht darauf, daß für die Friedel-Craftssche Reaktion neuerdings⁴⁾ die primäre Anlagerung des aliphatischen Chlorids (bzw. Bromids) an eine aromatische Doppelbindung äußerst wahrscheinlich gemacht worden ist. Nimmt man eine solche Anlagerung auch in unserem Falle an, so wird man zu folgender Interpretation des Vorganges geführt:



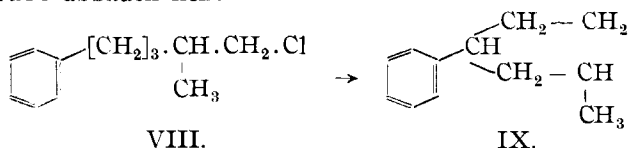
die aber an sich schon äußerst unwahrscheinlich ist und durch Beobachtungen über das Verhalten der Homologen des ϵ -Phenyl-amylochrids noch mehr an Wahrscheinlichkeit verliert.

³⁾ Es sei bemerkt, daß die BrH-Anlagerung einheitlich, und zwar so erfolgt, daß das Brom in β -Stellung zum Phenylrest tritt; das ergibt sich daraus, daß die mit Hilfe der Grignardschen Reaktion dargestellte Phenyl-cyclopentan-carbonsäure sich als ganz einheitlich erweist und in Form ihres Chlorids den Hydrindon-Ringschluß erleidet, was bei einer γ -Stellung, wie man sich am Modell überzeugen kann, kaum denkbar ist:

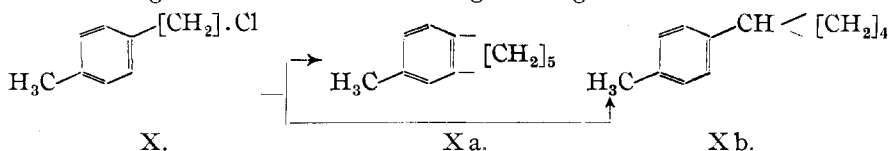


⁴⁾ Wieland und Bettag, B. 55, 2246 [1922].

β -Methyl- ε -phenyl-*n*-amylchlorid (VIII), welches wir, ausgehend von der Säure $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, über den Alkohol $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ darstellten, schließt sich der nicht methylierten Verbindung an und liefert einen Kohlenwasserstoff (IX), der sich zu Benzoesäure abbauen ließ:

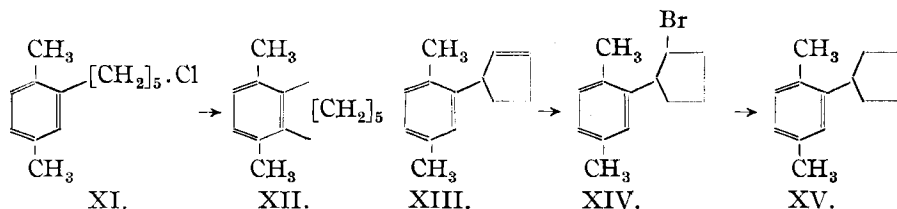


ε -*p*-Tolyl-*n*-amylchlorid (X) dagegen, das wir — ähnlich wie seinerzeit die Phenylverbindung⁵⁾ — aus Toluol und ε -Chloramyl-benzamid, $Cl \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aufbauen konnten, verändert sich mit $AlCl_3$ so, daß der Ringschluß nach zwei Richtungen erfolgt:



Das — nicht ganz scharf siedende — Reaktionsprodukt liefert bei der Oxydation Terephthalsäure neben Trimellitsäure.

Geht man endlich über zum ε -[*p*-Dimethyl-phenyl]-*n*-amylchlorid (XI), das wir wiederum in entsprechender Weise aus *p*-Xylol und Chloramyl-benzamid synthetisierten, so zeigt sich, daß mit $AlCl_3$ ein Ringschluß lediglich zum Dimethyl-benzosuberan (XII) erfolgt:



Der Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation reine Prehnitsäure (Benzol-tetracarbonsäure-1.2.3.4) liefert, erweist sich verschieden vom Xylol-cyclopentan (XV), daß wir von Brom-*p*-xylol ausgehend über das Xylol-cyclopentan (XIII) und sein BrH-Anlagerungsprodukt (XIV), ähnlich wie das Phenyl-cyclopentan, darstellen konnten.

Es ist nicht einzusehen, weshalb ein Anlagerungsprodukt vom Typus VI mit dem einmal gebildeten Siebenring das eine Mal im Benzolkern Chlorwasserstoff verlieren, ein anderes Mal die komplizierte, nach VI a und VII führende Umwandlung erleiden soll, und es erscheint uns deshalb einfacher anzunehmen, daß das aliphatische Chlor in bestimmten Fällen der nicht ganz leichten⁶⁾ Angliederung des Siebenringes dadurch aus dem Wege geht, daß es mit einem zum aromatischen Ring α -ständigen, locker gebundenen Wasserstoffatom unter HCl-Austritt reagiert. Daß der Widerstand gegen die Bildung des Benzosuberan-Komplexes durch das Auftreten von Sub-

⁵⁾ B. 43, 2837 [1910].

⁶⁾ vergl. B. 60, 1182 [1927].

stituenten in der Benzolhälfte gemildert werden kann — ohne daß wir uns freilich bis jetzt ein klares Bild über den Grund dafür machen können —, geht aus einigen Versuchen von Borsche und Eberlein⁷⁾ hervor, so daß das unterschiedliche Verhalten von V, VIII, X und XII, das wir im Laufe der Zeit noch durch weitere Beispiele zu vermehren hoffen, sehr wohl verständlich erscheint. Auf keinen Fall findet die „aliphatische“ Friedel-Craftssche Reaktion etwa in der Weise statt, daß erst unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids die Bildung des am Ende ungesättigten Kohlenwasserstoffs erfolgt, der sich dann unter 5-Ring-Bildung isomerisiert: denn das ϵ -Phenyl- α -amylen, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH:CH_2$, ändert sich, wie wir fanden, unter dem Einfluß von $AlCl_3$ lediglich so, daß ein, und zwar sehr beträchtlicher, Teil der Polymerisation anheimfällt.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-cyclopentan (VII).

Versucht man, das in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Phenyl-cyclopentan (I) mit $Pd + H_2$ zu hydrieren, so findet zuerst eine gewisse Wasserstoff-Aufnahme statt, sie erlahmt aber bald. Auch mit Natrium und Alkohol ist die Doppelbindung, obwohl sie benachbart zum aromatischen Kern steht, auffallend schwer reduzierbar. Selbst nach 2-maliger Reduktion erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der noch 0.5 % H zu wenig enthielt und merkliche Mengen Bromwasserstoff addierte. Auch die Addition von Bromwasserstoff an das Phenyl-cyclopentan erfolgt nicht leicht: 2-stdg. Erwärmen mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° liefert ein unter 13 mm bei $130-145^{\circ}$ siedendes Produkt, das noch 4 % Br zu wenig enthält, und erst eine Wiederholung der Operation führt zum reinen Phenyl-1-brom-2-cyclopentan (II): es stellt eine fast farblose Flüssigkeit von angenehmem, süßlichem Geruch dar und siedet unter 13 mm bei $138-140^{\circ}$.

0.1126 g Stbst.: 0.0946 g AgBr. — $C_{11}H_{13}Br$. Ber. Br 35.52. Gef. Br 35.75.

Mit Magnesium setzt sich das Bromid^{7a)}, das sich im Siedepunkt nur wenig von dem von Borsche und Menz (l. c.) beschriebenen 1-Phenyl-3-brom-cyclopentan unterscheidet, abweichend von diesem aber keine Analogie im Geruch mit dem zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff zeigt, sehr energisch um. Läßt man Kohlendioxyd einwirken und verarbeitet in der üblichen Weise, so kommt man einerseits zu alkali-unlöslichen Kohlenwasserstoffen, andererseits zur Phenyl-2-cyclopentan-carbonsäure-1 (III).

In dem Kohlenwasserstoff-Gemisch ist einerseits das weiter unten beschriebene Phenyl-cyclopentan, andererseits das viel höher siedende, durch einmalige Destillation leicht rein zu erhaltende Bis-[phenyl-cyclopenty], $C_6H_5 \cdot C_5H_{13} \cdot C_5H_{13} \cdot C_6H_5$, enthalten. Es geht unter 13 mm als schwach gelb gefärbtes, dickes Öl über ($C_{22}H_{36}$. Ber. C 90.97, H 9.03. Gef. C 90.64, H 9.31), das auch bei längerem Stehen nicht erstarrt.

Auch die Phenyl-2-cyclopentan-carbonsäure-1, deren Ausbeute nur 25 %, bei Verarbeitung größerer Mengen sogar noch weniger beträgt, ist, wie das isomere Phenyl-3-Derivat von Borsche und Menz, dickkölig und siedet unter 13 mm bei $190-192^{\circ}$.

⁷⁾ B. 47, 1460 [1914].

^{7a)} Nach Versuchen von Hrn. stud. E. Rath.

0.1056 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.30, H 7.36. Gef. C 75.74, H 7.42.

Daß die Säure, folglich auch das Bromid, einheitlich sind, folgt aus der Untersuchung des Säureanilids: wenn man die Säure mit Thionylchlorid umsetzt und das farblose, unter 12 mm bei 150--153° siedende Säurechlorid (ber. Cl 16.9, gef. Cl 17.0) in ätherischer Lösung mit Anilin umsetzt, so resultiert ein durch Zerreiben mit Petroläther schnell fest werdendes Produkt, das beim fraktionierten Krystallisieren aus Äther nacheinander lauter gleich (bei 93--95°) schmelzende Abscheidungen liefert.

0.1032 g Sbst.: 5.25 ccm N (24°, 755 mm). — C₁₈H₁₀ON. Ber. N 5.63. Gef. N 5.79.

Bei der Behandlung des Säurechlorids in der 10-fachen Menge Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid tritt schon in der Kälte eine Reaktion ein, die durch 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Bei der Behandlung mit Wasserdampf bleibt die größere Hälfte des Reaktionsproduktes als farblose, amorphe, offenbar hochmolekulare, in Alkali unlösliche Masse zurück. Das Keton IV verflüchtigt sich langsam als gelblich gefärbtes Öl von schwachem Geruch und siedet unter 14 mm bei 135--140°. Ausbeute 30%.

0.1334 g Sbst.: 0.4097 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₁₂H₁₂O. Ber. C 83.72, H 7.04. Gef. C 83.76, H 7.10.

Das Semicarbazon krystallisiert sehr schön und zeigt nach dem Umlösen aus Holzgeist den Schmp. 170° (C₁₃H₁₅ON₃. Ber. C 68.12, H 6.51. Gef. C 68.19, H 6.63).

Das Phenyl-cyclopentan, wie es bei der Grignard-Reaktion entsteht, ist rein, aber die Ausbeute wegen der synthetischen Wirkung des Magnesiums unbefriedigend. Günstiger erweist es sich, das Bromid 2 Stdn. mit Zinkstaub (gleiche Gewichtsmenge) und Eisessig (4-fache Menge) zu kochen, den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abzublasen und -- da er in der Regel noch schwach brom-haltig ist -- ein zweites Mal dieser Behandlung zu unterwerfen. Man erhält ihn als farblose, nur langsam Permanganat entfärbende Flüssigkeit von angenehmem, süßlichem Geruch und folgenden Eigenschaften:

Sdp. 215°; $d_4^{23} = 0.9553$, $n_D^{23} = 1.5330$, Mol.-Refr. C₁₁H₁₄ $\bar{3}$ ber. 47.35, gef. 47.50,

die eine vollständige Übereinstimmung mit den Daten für das Produkt von Borsche und Menz zeigen.

Ebenso zeigte vollständige Übereinstimmung mit unseren früheren Angaben ($d_4^{20} = 0.9385$, $n_D^{20} = 1.5157$) das aus ϵ -Phenyl-*n*-amylchlorid nach der früheren Vorschrift gewonnene Phenyl-cyclopentan, und wir glauben in Anbetracht der nachfolgend beschriebenen Versuche, daß der geringe Unterschied in den Eigenschaften beider dadurch bedingt ist, daß das reine Phenyl-cyclopentan durch AlCl₃ deutlich verändert wird.

Als wir es mit 0.2 Mol. AlCl₃ in Petroläther 3 Stdn. bei 60° behandelt hatten, wobei das AlCl₃ zu einem rotbraunen Öl zerflossen und eine geringe HCl-Entwicklung aufgetreten war, zeigte der Kohlenwasserstoff eine Beimengung von höher (bis über 200° im Vakuum) siedendem Öl, und die um 215° siedende Fraktion besaß eine dem Produkt aus Phenyl-amylchlorid sich nähernde Dichte ($d_D^{25} = 0.9402$) und Lichtbrechung ($n_D^{23} = 1.5240$).

Die zur Charakterisierung des Phenyl-cyclopentans mit Benzoylchlorid und Anissäurechlorid dargestellten Produkte erwiesen sich als wenig charakteristisch: sie stellen dicke, gelbe Öle dar vom Sdp.₁ 190--200°

bzw. 200—210⁰), deren Derivate auch wenig Neigung zur Krystallisation zeigen. Mit Acetylchlorid ist das Resultat günstiger: bei 12-stdg. Stehen mit AlCl₃ in Schwefelkohlenstoff-Lösung und 3-stdg. schwachem Erwärmen erhält man, neben niedrig siedendem Kohlenwasserstoff und einem hochsiedendem Öl (vergl. oben), in etwas mehr als 50% Ausbeute das normale Umsetzungsprodukt, das — vermutlich *para*-substituierte — Cyclopentyl-acetophenon, C₅H₁₁.C₆H₄.CO.CH₃, das unter 13 mm als schwach gelbes Öl destilliert.

0.0970 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₁₃H₁₆O. Ber. C 82.93, H 8.57. Gef. C 82.69, H 8.74.

Es setzt sich mit Semicarbazid leicht um zu einem festen Semicarbazon, welches roh von 185⁰ bis gegen 195⁰, nach dem Umlösen aus Holzgeist bei 212—215⁰ schmilzt. Ganz das gleiche Keton mit derselben Ausbeute ließ sich auch aus dem Phenyl-amylchlorid-Produkt fassen; das Roh-Semicarbazon schmolz hier auch von etwa 180—195⁰, beim mehrmaligen Umlösen aus Holzgeist stieg der Schmp. allmählich auf 200⁰, 203⁰, 205⁰; im Gemisch mit der vorhin beschriebenen Verbindung trat keine Depression ein.

Das ϵ -Phenyl- α -amylen (Sdp. 198⁰), C₆H₅.[CH₂]₃.CH:CH₂, stellten wir auf die früher⁹⁾ beschriebene Weise aus [ϵ -Phenyl-*n*-amyl]-trimethylammoniumhydroxyd, C₆H₅.[CH₂]₅.N(CH₃)₃.OH, dar und fanden für Dichte (d_4^{19} = 0.8796) und Lichtbrechung (n_D^{19} = 1.5040) Werte, die mit den früheren fast völlig übereinstimmen. Als der Kohlenwasserstoff in Petroläther-Lösung 12 Stdn. in der Kälte und 3 Stdn. bei 40⁰ mit 0.2 Mol. AlCl₃ behandelt worden war, zeigte sich, daß über 60% in ein im Vakuum von 200⁰ ab siedendes, dickes Öl übergegangen waren. Das bei 95—100⁰ Siedende zeigte in seiner Dichte (d_4^{19} = 0.9150) noch lange keine Übereinstimmung mit Phenyl-cyclopentan und verhielt sich dem Permanganat gegenüber ungesättigt.

Methyl-1-phenyl-3-cyclopentan (IX).

Der β -Methyl- ϵ -phenyl-*n*-amylalkohol, C₆H₅.[CH₂]₃.CH(CH₃).CH₂.OH, wurde in der früher¹⁰⁾ beschriebenen Weise aus dem Ester der α -Methyl- δ -phenyl-valeriansäure, C₆H₅.[CH₂]₃.CH(CH₃).CO₂H, dargestellt. Seine Überführung in das Chlorid erfolgt recht schwer. Beim 12-stdg. Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 125⁰ erhält man ein Produkt, das nur zu 80% aus dem Chlorid besteht, und wenn man darauf bei Wasserbad-Temperatur noch PCl₅ einwirken läßt, resultiert ein in ziemlich weiten Grenzen (118—130⁰, 12 mm) siedendes Öl, aus dem nur durch mehrmaliges, sorgfältiges Destillieren das reine, bei 128—130⁰ siedende Chlorprodukt, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlichem Geruch, isoliert werden kann. Ausbeute 75%.

0.1351 g Sbst.: 0.0970 g AgCl. — C₁₂H₁₇Cl. Ber. Cl 17.76. Gef. Cl 18.04.

In Petroläther-Lösung setzt sich das Chlorid mit AlCl₃ schon in der Kälte unter HCl-Entwicklung um. Dann wurde 2 Stdn. zum schwachen Sieden erwärmt, mit Eis zersetzt und mit Wasserdampf behandelt; unter Hinterlassung einer dicken, öligen Masse ging mit dem Petroläther in rund 60% Ausbeute ein chlor-freies, angenehm riechendes Öl über, das unter 12 mm von 90⁰ bis etwas über 100⁰ siedete und zur Reinigung, wie in der

⁸⁾ Ber. für die Benzoylverbindung: C 86.34, H 7.25. Gef. C 85.93, H 7.54.

⁹⁾ J. v. Braun, A. 382, 1 [1911].

¹⁰⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 47, 262 [1914].

Phenyl-amylochlorid-Reihe, zunächst mit etwas Permanganat bei 100° digeriert wurde; dann wurde es wieder mit Wasserdampf abgeblasen, ausgeäthert und gut getrocknet. Die Verbindung zeigte den sehr scharfen Sdp.₁₂ 93—94° und erwies sich als gesättigt.

0.1048 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 89.92, H 10.07. Gef. C 89.66, H 10.29.

$d_4^{17} = 0.9173$, $n_D^{17} = 1.5136$, Mol.-Refr. ber. für C₁₂H₁₆ $\sqrt[3]{3}$ 51.85, gef. 52.56.

Zur Oxydation wurde es mit der für 6 C-Atome und 11 H-Atome berechneten Menge KMnO₄ auf dem Wasserbade erwärmt, nachdem nach 7 Tagen Entfärbung eingetreten war, filtriert, eingedampft, mit Salzsäure von neuem eingedampft und mit Äther erschöpfend ausgezogen: es konnte nur Benzoesäure nachgewiesen werden.

p-Tolyl-cyclopentan (Xb) und Methyl-2-benzosuberan (Xa)¹¹⁾.

Zur Darstellung des ϵ -*p*-Tolyl-*n*-amylochlorids, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.Cl, benutzten wir denselben Weg, der uns früher¹²⁾ zum Phenyl-amylochlorid geführt hatte und der sich in der methylreicheren Reihe mit noch ein klein wenig besserer Ausbeute zurücklegen ließ.

N- ϵ -Chloramyl-benzamid wurde in der 10-fachen Gewichtsmenge Toluol gelöst, ein Gew.-Teil AlCl₃ zugesetzt und auf dem Wasserbade angewärmt; es setzt unter HCl-Abgabe eine, bei Anwendung größerer Mengen recht energische, mit einer tiefen Dunkelfärbung der Flüssigkeit verbundene Reaktion ein, die nach etwa 30 Min. schwächer wird. Man erwärmt im ganzen 4 Stdn., zersetzt mit Eis, entfernt das Toluol mit Wasserdampf, äthert das rückständige, dunkle, dicke Öl aus, trocknet und fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf und unter Hinterlassung nur eines geringen Rückstandes destilliert die Hauptmenge unter 10 mm zwischen 250° und 280° als hellgelbes, zähes Öl; bei nochmaligem Fraktionieren stellt sich der Sdp. ziemlich scharf auf 265—270° ein.

0.1413 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.1071 g H₂O.

C₁₀H₂₃ON. Ber. C 81.08, H 8.24. Gef. C 81.34, H 8.48.

Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120—130° wird die Benzoylverbindung glatt in Benzoesäure und ϵ -*p*-Tolyl-amyloamin, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.NH₂, gespalten. Das letztere stellt eine leichtbewegliche, farblose, schwach fluoreszierende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 143° dar.

0.1565 g Sbst.: 0.4667 g CO₂, 0.1554 g H₂O.

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.28, H 10.81. Gef. C 81.33, H 11.11.

Vermischt man die Benzoylverbindung mit 1 Mol. PCl₅, erwärmt schwach bei gewöhnlichem Druck, bis die unter Aufschäumen einsetzende Reaktion zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit geführt hat, evakuiert dann und destilliert im Vakuum, so verflüchtigt sich erst Phosphoroxychlorid; allmählich setzt der übliche Zerfall des Imidchlorids, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.N:C(Cl).C₆H₅, ein, und wenn man durch nicht zu schnelles Destillieren für eine möglichst ergiebige Spaltung sorgt, gelingt es, das allermeiste bei 130—175° (14 mm) als Gemisch von Benzonitril und ϵ -*p*-Tolyl-*n*-amylochlorid, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.Cl, überzutreiben; im Kolben bleibt

¹¹⁾ Die Versuche dieses Abschnitts sind zum großen Teil von Hrn. Dr. W. Münch ausgeführt worden.

¹²⁾ B. 43, 2837 [1910].

ein unbedeutender Rückstand. Das Destillat wird mit Salzsäure bei 130° behandelt, in der üblichen Weise von der Benzoesäure befreit und liefert dann mit über 80% Ausbeute das oben genannte Chlorid als farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und dem Sdp.₁₁ 136–138°.

0.1567 g Sbst.: 0.1132 g AgCl. — C₁₂H₁₇Cl. Ber. Cl 18.04. Gef. Cl 17.87.

Der dem Chlorid entsprechende Alkohol erinnert im Geruch an den nach Citronen riechenden ε -Phenyl-*n*-amylalkohol, riecht aber schwächer. Um ihn zu fassen, wurde das Chlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bis zur Eliminierung des Halogens gekocht (ca. 10 Stdn.) und der resultierende Essigsäure-ester, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.O.CO.CH₃ — farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 154–156° (ber. 76.31 C, 9.16 H; gef. 76.43 C, 9.32 H) — mit wäßrig-alkoholischem Kali verseift. Der ε -*p*-Tolyl-*n*-amylalkohol, CH₃.C₆H₄. [CH₂]₅.OH, ist farblos und siedet unter 11 mm bei 158–159°.

0.1210 g Sbst.: 0.3579 g CO₂, 0.1120 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.83, H 10.18. Gef. C 80.67, H 10.36.

Wenn man das *p*-Tolyl-amylchlorid ähnlich, wie die vorhin beschriebene isomere Verbindung mit AlCl₃ umsetzt, so erhält man ein mit Wasserdampf flüchtiges, chlor-freies Produkt, das zur Reinigung einer kurzen Behandlung mit etwas Permanganat unterworfen wurde. Beim Rektifizieren zeigte sich, daß es nicht völlig scharf (bei 108–115° unter 11 mm) siedet; es besitzt die genaue Zusammensetzung C₁₂H₁₆, liefert aber bei der Bestimmung der Lichtbrechung einen Wert, der gegenüber dem berechneten eine Exaltation aufweist.

0.1091 g Sbst.: 0.3607 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 89.93, H 10.7. Gef. C 90.17, H 10.23.

$d_4^{18} = 0.9268$, $n_D^{18} = 1.5286$, Mol.-Refr. ber. für C₁₂H₁₆ $\sqrt[3]{51.82}$, gef. 53.25.

Im Sinne kürzlich erfolgter Feststellungen¹³⁾ weist dieser Wert darauf hin, daß, da eine Doppelbindung nicht in Frage kommt, in dem Kohlenwasserstoff in erheblichem Umfang die Benzosuberan-Gruppierung vorliegen muß. Das ist auch in der Tat, wie die Oxydation zeigte, der Fall. Verfährt man wie auf S. 2563 geschildert, dampft das Filtrat vom Braunstein ein, versetzt mit Salzsäure, dampft wieder ein und extrahiert mit Alkohol, so hinterbleibt nach dessen Verdunsten eine Krystallmasse, die bei der Behandlung mit Wasser Terephthalsäure ungelöst zurückläßt. Im Wasser ist Trimellitsäure enthalten, die durch Umkrystallisieren aus Essigester leicht rein (Schmp. 216°) gefaßt werden kann.

2.560 mg Sbst.: 4.798 mg CO₂, 0.758 mg H₂O.

C₉H₆O₆. Ber. C 51.42, H 2.88. Gef. C 51.13, H 3.27.

Das Umsetzungsprodukt von *p*-Tolyl-amylchlorid und Aluminiumchlorid enthält also zweifellos die zwei in der Überschrift dieses Kapitels genannten Kohlenwasserstoffe, und zwar, wie man aus den Mengen der zwei bei der Oxydation entstehenden Säuren schließen kann, das Benzosuberan-Derivat als Hauptbestandteil.

Dimethyl-1.4-benzosuberan (XII).

Die Darstellung des ε -*p*-Xylyl-*n*-amylchlorids (XI) läßt sich genau so gut, wie in der vorhin beschriebenen *p*-Tolyl-Reihe durchführen,

¹³⁾ J. v. Braun und E. Rath, B. 60, 1184 [1927]; K. v. Auwers, B. 60, 2137 [1927].

nur ist es zweckmäßig, bei der ersten Destillation etwas niedere Drucke anzuwenden.

Die Benzoylverbindung des ϵ -*p*-Xylyl-*n*-amylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet sich (aus *p*-Xylyl und Chloramylbenzamid) in 90% Ausbeute und stellt ein zähes, gelbliches, unter 1 mm bei 235–238° siedendes Öl dar.

0.2854 g Stbst.: 0.8479 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{ON}$. Ber. C 81.31, H 8.54. Gef. C 81.03, H 8.39.

Das durch die Verseifung daraus zu gewinnende ϵ -*p*-Xylyl-*n*-amylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$, siedet unter 12 mm bei 146–148°:

0.0892 g Stbst.: 7.3 ccm N (23°, 750 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. N 7.34. Gef. N 7.40.

Es löst sich kaum in Wasser und bildet ein besonders schön krystallisierendes Pikrat vom Schmp. 155°, während das Chlorhydrat und quartäre Jodmethylat ölig herauskommen und wenig Neigung zum Krystallisieren zeigen.

Das ϵ -*p*-Xylyl-*n*-amylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$, läßt sich aus der Benzoylverbindung mit ca. 70% Ausbeute als farblose, schwach riechende Flüssigkeit von Sdp.₁₂ 143–145° fassen.

0.1104 g Stbst.: 0.0744 g AgCl. — $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$. Ber. Cl 16.83. Gef. Cl 16.67.

Mit Kaliumacetat und Eisessig verwandelt es sich in den unter 12 mm bei 162–164° siedenden und ganz schwach riechenden Essigsäure-ester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (ber. 76.87 C, 9.47 H; gef. 76.53 C, 9.39 H), dessen Verseifung den wiederum nur ganz schwach riechenden ϵ -*p*-Xylyl-*n*-amylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{OH}$ (Sdp.₁₄ 153–155°) ergibt.

2.185 mg Stbst.: 6.490 mg CO_2 , 2.120 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 81.19, H 10.49. Gef. C 81.03, H 10.85.

Bei der Umsetzung des Chlorids mit AlCl_3 resultiert ein mit Wasserdampf flüchtiger Kohlenwasserstoff, der nach der Reinigung mit KMnO_4 im wesentlichen bei 121–125° (13 mm) siedete und folgende Daten lieferte:

0.1632 g Stbst.: 0.5359 g CO_2 , 0.1573 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$. Ber. C 89.59, H 10.42. Gef. C 89.56, H 10.78.

$d_4^{21} = 0.9373$, $n_D^{21} = 1.5330$, Mol.-Refr. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ $\frac{1}{3}$ 56.43, gef. 57.67.

Die Verbindung, die, dem Siedepunkt nach, einen einheitlicheren Ein- druck als das Produkt aus *p*-Tolyl-amylchlorid machte, scheint so gut wie ausschließlich aus dem Dimethyl-1.4-benzosuberan (XIII) zu bestehen. Denn als sie mit KMnO_4 behandelt, das Braunstein-Filtrat eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und wieder eingedampft wurde, ließ sich mit Alkohol eine Masse ausziehen, die nur Prehnitsäure, aber keine Trimellitsäure enthielt. Sie wurde nach Verjagen des Alkohols mit Essigester ausgezogen und lieferte eine erste Krystallisation, die bei 237° sinterte und bei 250° schmolz (Misch-Probe mit Trimellitsäure: 200–210°).

2.795 mg Stbst.: 4.820 mg CO_2 , 0.699 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$. Ber. C 47.24, H 2.38. Gef. C 47.05, H 2.78.

Das Filtrat schied beim Konzentrieren weitere Krystallfraktionen derselben Säure ab.

p-Xylyl-cyclopentan (XV).

Brom-*p*-xylyl wurde mit Magnesium in Reaktion gebracht und unter Eiskühlung tropfenweise mit Cyclopentenylchlorid versetzt; zur Vervoll-

ständigung der anfangs heftigen Reaktion wurde 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Beim Fraktionieren unter 13 mm resultierte bis gegen 80° ein aus *p*-Xylol und Dicyclopentadien bestehender Vorlauf, bei 120—130° die aus dem gesuchten Kohlenwasserstoff bestehende Hauptfraktion, über 150° ein im wesentlichen aus Di-*p*-xylyl bestehender Nachlauf.

Das *p*-Xylyl-3-cyclopenten (XIII) siedet unter 14 mm bei 125 bis 127° und kann in einer Ausbeute von fast 60% gefaßt werden.

0.1004 g Sbst.: 0.3338 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₁₃H₁₆. Ber. C 90.63, H 9.37. Gef. C 90.70, H 9.50.

$d_4^{23} = 0.9613$, $n_D^{23} = 1.5380$, Mol.-Refr. ber. für C₁₃H₁₆ $\frac{1}{4}$ 56.15, gef. 56.05.

Die Behandlung mit BrH-Eisessig führt zu einem einheitlich bei 163 bis 165° (13 mm) siedenden Bromprodukt, in welchem das Brom vermutlich nach Analogie mit der Verbindung II die zum aromatischen Kern nähere Stelle aufgesucht hat.

0.1170 g Sbst.: 0.0856 g AgBr. — C₁₃H₁₇Br. Ber. Br 31.59. Gef. Br 31.16.

Läßt man endlich, wie das auf S. 2561 beschrieben, Zinkstaub und Eisessig auf das Bromid XIV einwirken, so gelangt man zum Kohlenwasserstoff XV, der zwar genau so wie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Dimethyl-benzosuberan siedet (122° unter 13 mm), aber in den physikalischen Daten große Unterschiede zeigt.

0.1004 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

C₁₃H₁₈. Ber. C 89.50, H 10.28. Gef. C 89.59, H 10.42.

$d_4^{20.5} = 0.9621$, $n_D^{20.5} = 1.5344$, Mol.-Refr. ber. für C₁₃H₁₈ $\frac{1}{8}$ 56.43, gef. 56.33.

Es ist bemerkenswert, daß auch hier, wie beim Phenyl-cyclopentan und Phenyl-cyclopenten, das Auftreten einer Doppelbindung im Fünfring die Dichte und Lichtbrechung kaum beeinflusst.

451. R. Stoermer und Fr. Schenck:

Der Abbau der Truxill- und Truxinsäuren (XIII. Mitteil., z. T. mitbearbeitet von E. Pansegrau).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1927.)

Der von dem einen von uns mit R. Schmidt¹⁾ beschriebene Abbau der ϵ -Truxillsäure nach A. W. Hofmann hatte zu einer in sehr geringer Menge erhaltenen Säure vom Schmp. 172° geführt, die mit allem Vorbehalt für die erwartete 2.4-Diphenyl-cyclobutan-1-carbonsäure angesehen wurde. Der mit anderen Säuren der Truxill- und Truxinsäure-Reihe²⁾ auf gleiche Weise durchgeführte Abbau hat nun zu einer ganz anderen Auffassung vom Mechanismus dieser Reaktion geführt, und die Konstitution obiger Säure ist, wenn auch bei zahlreichen anderen Abbauprodukten dieser Gruppen der Bau einwandfrei hat ermittelt werden können, noch heute ungeklärt, jedenfalls aber eine andere, als damals angenommen wurde. Den

¹⁾ B. 58, 2716 [1925].

²⁾ Für die Überlassung reichlichen Materials sind wir der Firma E. Merck-Darmstadt nach wie vor zu großem Danke verpflichtet.