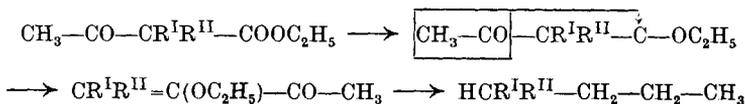


106. Die Strukturformel des durch elektrochemische Reduktion von Methyl-benzyl-acetessigester gewonnenen Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{18}$ (*Tafel'sche Umlagerung III*)

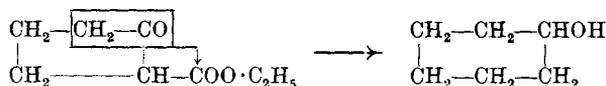
von Hans Stenzl und Fr. Fichter.

(30. V. 37.)

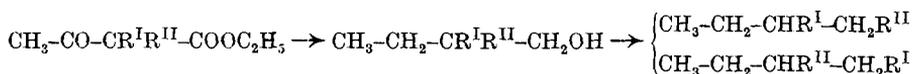
In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir die Umlagerung der Acetessigester im Verlauf der Reduktion an Bleioberflächen (kathodisch oder mit Hilfe von Bleinatrium) aufgefasst als Wanderung des Acyls an das Kohlenstoffatom des ursprünglichen Carboxyls, im Sinne des Schemas:



Als weitgehende Bestätigung dieser Auffassung kann die an der Bleikathode eintretende Ringerweiterung des Cyclo-pentanon-carbonsäure-esters zu Cyclo-hexanol angeführt werden:



Sie liess nur noch die formale Möglichkeit einer Alkylwanderung nach Reduktion des Esters zum Alkohol, also einer Pinakolinumlagerung²⁾, zu:

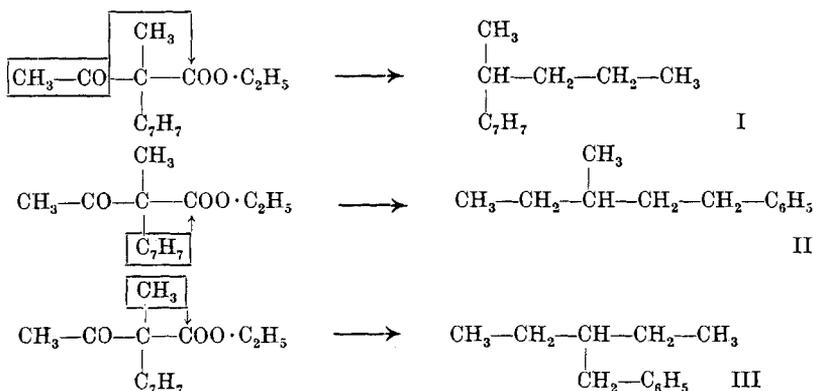


Eine Möglichkeit der Entscheidung bot der Methyl-benzyl-acetatessigester; aus ihm hat *Julius Tafel*³⁾ einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ unbekannter Strukturformel erhalten. Im Sinne unserer Vorstellungen über den Verlauf der Umlagerung durch Acylwanderung musste er β -Methyl-n-amyl-benzol (= 1[1²-Methopentyl]-benzol) I sein. Eine Alkylwanderung aber musste entweder zum γ -Methyl-n-amyl-benzol (= 1[1³-Methophenyl]-benzol) II oder zum γ -Benzyl-pentan (= 1[1²-Äthobutyl]-benzol) III führen:

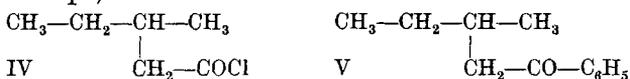
¹⁾ Helv. 17, 669 (1934); 19, 392 (1936).

²⁾ Der Versuch, über diese Annahme durch Reduktion des Di-benzyl-acetessigesters zu entscheiden, wonach der zu erwartende Kohlenwasserstoff zu einem leicht identifizierbaren Keton oxydiert werden müsste, scheiterte daran, dass dieser Ester an der Kathode überhaupt keinen Kohlenwasserstoff lieferte.

³⁾ B. 45, 437 (1912); vgl. Helv. 17, 673 (1934).

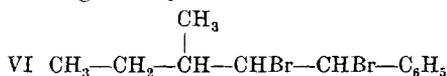


Von diesen Kohlenwasserstoffen war sowohl γ -Methyl-amylbenzol II mit dem Sdp. $_{768 \text{ mm}} 219\text{--}223^\circ$ bzw. Sdp. $_{757 \text{ mm}} 220^\circ$ ¹⁾ als auch γ -Benzyl-pentan III mit dem Sdp. $_{735 \text{ mm}} 216\text{--}217^\circ$ (Thermometer im Dampf)²⁾ beschrieben worden. Wir stellten unsererseits das γ -Methyl-amylbenzol II auf unabhängigem Weg aus β -Methyl-n-valerophenon V (gewonnen aus sek. Butyl-acetylchlorid IV) durch Reduktion mit amalgamiertem Zink in Eisessig unter Zuleiten von Chlorwasserstoffgas dar und fanden den Sdp. $_{740 \text{ mm}} 219^\circ$ (Thermometer im Dampf).



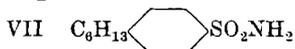
Auch für das γ -Benzyl-pentan konnten wir den angegebenen Siedepunkt bestätigen.

Da nun der *Tafel'sche* Kohlenwasserstoff, für den der Entdecker den Sdp. $214,5^\circ$ angab, nach erneuter Darstellung auf elektrochemischem Wege bei $213,5^\circ$ (740 mm) (Thermometer im Dampf) siedete, war es deutlich, dass ihm weder die Formel II noch die Formel III zukam. Immerhin waren für den endgültigen Beweis die Siedepunktunterschiede etwas knapp. Ein Versuch, die Kohlenwasserstoffe durch die Dibromide noch schärfer zu charakterisieren, führte beim β -Methyl-n-amylbenzol I und beim γ -Benzyl-pentan III nur zu öligen Produkten, während das γ -Methyl-n-amylbenzol II das schon bekannte gut krystallisierende Dibromid VI



vom Smp. 96° (nach *Chardin*, loc. cit., Smp. $91\text{--}92^\circ$) gab.

Besser gelingt die Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe durch Überführung in die entsprechenden Sulfamide VII:

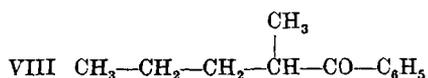


¹⁾ *Klages*, B. **37**, 654 (1904); *Chardin*, C. **1908**, II, 1861.

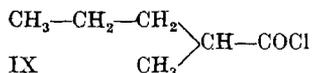
²⁾ *Helv.* **17**, 680 (1934).

Das Sulfamid aus dem von uns nach *Tafel* elektrochemisch dargestellten Kohlenwasserstoff schmolz bei 85—86°, das Sulfamid aus dem γ -Benzyl-pentan (III) bei 89°, ihre Mischung unscharf bei 72°. Das Sulfamid aus γ -Methyl-n-amyl-benzol II schmolz scharf bei 69,5° und änderte diesen Schmelzpunkt auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren nicht. Seine Mischung mit dem Sulfamid aus dem *Tafel*'schen Kohlenwasserstoff schmolz bei ca. 75°, also zwischen den Schmelzpunkten der Reinsubstanzen, was vielleicht durch Isomorphismus der einander sehr ähnlichen Verbindungen zu erklären ist.

Damit war die Umlagerung im Sinne einer Alkylwanderung zu II oder III ausgeschlossen. Es war nun noch notwendig, die Strukturformel des β -Methyl-n-amyl-benzols I durch eine unabhängige Synthese zu beweisen. Dieser Kohlenwasserstoff war von *E. Bjellous*¹⁾ und von *Ph. Dumesnil*²⁾ nur mit unscharfem Siedepunkt erhalten worden. Wir gingen nun aus vom α -Methyl-valerophenon VIII:



Dieses Keton, Methyl-propyl-acetophenon, hat *Dumesnil*³⁾ nach der Natriumamidmethode gewonnen. Wir konnten weder durch Methylierung von n-Valerophenon noch durch Propylierung von Propiophenon Präparate von genügend scharfem Siedepunkt erhalten und stellten das Keton darum aus Methyl-propyl-acetylchlorid IX



(Sdp._{730 mm} 139—140°; Amid, Smp. 79,5°) wie bei *Hommelen*⁴⁾ dar. Der Siedepunkt des Methyl-propyl-acetophenons VIII lag bei 123° (14 mm); *Dumesnil*⁵⁾ fand Sdp._{15 mm} 128°, *Haller*⁶⁾ Sdp._{12 mm} 117—120°. Das Oxim schmolz bei 76° wie bei *Dumesnil* (loc. cit.).

Die Reduktion des Methyl-propyl-acetophenons VIII = α -Methyl-n-valerophenons nach *Clemmensen* führte aber zu einem chlorhaltigen Produkt vom ungefähren Sdp. 223°, anscheinend dem α -Chlor- β -methyl-n-amylbenzol. Deshalb wurde nach *Dumesnil*⁷⁾ das Keton mit Natrium und Alkohol in das α -Oxy- β -methyl-n-amylbenzol verwandelt. Der Versuch, diesen Alkohol durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu reduzieren, gab zwar den Kohlenwasserstoff, aber auch nach tagelangem Kochen zeigte das Rohprodukt immer noch starken Jodgehalt, der nun durch Schütteln mit

¹⁾ B. 45, 632 (1912).

²⁾ Ann. chim. [9] 8, 93 (1917).

³⁾ Ann. chim. [9] 8, 75 (1917).

⁴⁾ Bull. Soc. chim. Belg. 42, 243 (1933).

⁵⁾ Ann. chim. [9] 8, 75 (1917).

⁶⁾ Ann. chim. [8] 28, 393 (1913).

⁷⁾ loc. cit.

Nickelkatalysator, Kalk und Wasserstoff entfernt werden konnte. Das so gewonnene β -Methyl-n-amylbenzol I siedete scharf bei 214° (740 mm, Thermometer im Dampf) wie der nach *Tafel* gewonnene Kohlenwasserstoff. Das daraus hergestellte Sulfamid schmolz bei 86° und gab mit dem Sulfamid aus elektrochemisch gewonnenem Kohlenwasserstoff keine Depression. Auch seine Mischungen mit den Sulfamiden aus den Kohlenwasserstoffen II und III verhielten sich wie die Mischungen des Sulfamids aus dem elektrochemisch gewonnenen Kohlenwasserstoff mit den Sulfamiden aus II und III.

Der aus Methyl-benzyl-acetessigester elektrochemisch gewonnene Kohlenwasserstoff war somit als β -Methyl-n-amyl-benzol erwiesen.

Experimenteller Teil.

β -Methyl-n-valerophenon (V).

Aus sek. Butyl-malonsäure (Smp. 76,5°) wurde sek. Butyl-essigsäure (Sdp. ^{740 mm} 196°) und aus dieser mit Thionylchlorid das sek. Butyl-acetyl-chlorid, Sdp. ^{738 mm} 140°, dargestellt. Das entsprechende Amid schmolz bei 124°; *van Romburgh*¹⁾ fand 124°, *Marckwald*²⁾ 126°.

Zu 70 g gepulvertem Aluminiumchlorid, aufgeschlemmt in 120 cm³ Schwefelkohlenstoff, wurden langsam 60 g sek. Butyl-acetyl-chlorid, verdünnt mit 100 cm³ Benzol, zugetropft; die Temperatur wurde bei 20° gehalten. Nach 3 Stunden wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute an Keton 60 g, Sdp. ^{50 mm} 160—161°. *Cule Davies*³⁾ gibt an Sdp. ^{50 mm} 163°.

Semicarbazon: aus verdünntem Alkohol krystallisiert, Smp. 179—180°. *Cule Davies*, loc. cit., gibt den viel niedrigeren Smp. 160° an.

4,470; 4,535 mg Subst. gaben 10,935; 11,100 mg CO₂ und 3,280; 3,275 mg H₂O
4,255; 4,780 mg Subst. gaben 0,6840; 0,772 cm³ N₂ (21°, 717 mm)

C ₁₃ H ₁₉ ON ₃	Ber. C 66,90	H 8,21	N 18,02%
	Gef. „ 66,72; 66,75	„ 8,21; 8,08	„ 17,61; 17,69%

γ -Methyl-n-amyl-benzol (II) = I [1³-Metho-pentyl]-benzol.

Die Reduktion des β -Methyl-n-valerophenons (V) mit amalgamiertem Zink und wässriger Salzsäure gelang nicht; viel besser war das Ergebnis mit amalgamiertem Zink in Eisessig unter Zuleiten von Chlorwasserstoffgas, weil dann das Keton gelöst ist.

200 g gekörntes Zink wurden so oft mit jeweils erneuter 0,5-n. Quecksilber(II)chloridlösung je eine halbe Stunde lang überdeckt, bis dass die Lösung beim Behandeln mit Natronlauge Quecksilber(II)oxyd ausfallen liess und damit bewies, dass keine weitere Amalgamierung mehr erfolgte. Dann wurde das Zink mit Wasser abgespült und mit 400 cm³ Eisessig, in welchem 20 g β -Methyl-valerophenon gelöst waren, übergossen. Dieser Ansatz wurde 20 Stunden lang am Rückflusskühler, unter Zuleiten von Chlorwasserstoff in nicht zu schwachen Strom gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. erst mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach zweimaligem Destillieren über Natrium gewannen wir 7 g eines scharf möhrenähnlich riechenden Öls vom Sdp. ^{740 mm} 219° (Thermometer im Dampf).

¹⁾ R. 6, 155 (1887).

²⁾ B. 42, 1589 (1909).

³⁾ Soc. 1930, 468.

α, β-Dibrom-γ-methyl-n-amyl-benzol (VI).

2 g *γ*-Methyl-n-amyl-benzol wurden auf 150° erhitzt und durch eine Kapillare langsam 2 g Brom als Dampf hindurchgesaugt. Dann wurde zum Sieden erhitzt, bis kein Bromwasserstoffgas mehr entwich, und schliesslich destilliert. Das Destillat wurde mit Wasser überdeckt und mit Brom versetzt, bis beim Schütteln nichts mehr aufgenommen wurde. Das Dibromid erstarrte sofort und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 96°.

4,410; 4,495 mg Subst. gaben 7,280; 7,410 mg CO₂ und 2,099; 2,145 mg H₂O
7,975; 8,620 mg Subst. gaben 9,380; 10,170 mg AgBr

C ₁₂ H ₁₆ Br ₂	Ber. C 45,01	H 5,04	Br 49,95%
	Gef. .. 45,02; 44,96	.. 5,32; 5,34	.. 50,05; 50,21%

β-Methyl-n-amylbenzol (I).

9,7 g *α*-Oxy-*β*-methyl-n-amylbenzol, aus *α*-Methyl-n-valerophenon nach *Dumesnil* dargestellt, wurden mit 3 cm³ gesättigter Jodwasserstoffsäure, 3 g rotem Phosphor und etwas Jod 36 Stunden am Rückfluss gekocht, wobei gelegentlich ein wenig Jodwasserstoffsäure zugegeben wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen, mit Lösungen von Natriumbisulfid und Natriumbicarbonat von Jod und Jodwasserstoff befreit, über Natriumsulfat getrocknet und nach Vertreiben des Äthers in 50 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Man gab 10 g Calciumhydroxyd und Nickelkatalysator zu und schüttelte mit Wasserstoff unter 80 Atmosphären Druck 10 Stunden. Nun wurde filtriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und nach mehrmaligem Schütteln mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Von dem so gewonnenen Öl gingen beim Destillieren über Natrium 5 g bei 214° (740 mm, Thermometer im Dampf) über.

4,875; 4,550 mg Subst. gaben 15,880; 14,805 mg CO₂ und 4,920; 4,600 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₈	Ber. C 88,89	H 11,11%
	Gef. .. 88,84; 88,74	.. 11,29; 11,31%

Sulfamide der Kohlenwasserstoffe C₁₂H₁₈.

Allgemeine Darstellungsmethode: 2 g des Kohlenwasserstoffs tropfen zu 10 g Chlorsulfonsäure, deren Temperatur durch eine Kältemischung unter 2—3° gehalten wird. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wird auf Eis gegossen, das ölig ausfallende Sulfochlorid in Äther gelöst, und nach dem Verjagen des Äthers mit kalter 20-proz. Ammoniaklösung verrührt. Nach 10—30 Minuten erstarrt das Sulfamid; es wird auf Ton abgepresst, in eiskalter verdünnter Natronlauge gelöst, mit wenig Äther von etwas unlöslichem Öl befreit, und das Sulfamid schliesslich aus der klaren alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Der Niederschlag wird, wenn nötig, in ätherischer Lösung mit Kohle entfärbt und nach dem Vertreiben des Äthers aus Benzol + Petroläther umkrystallisiert.

γ-Methyl-n-amyl-benzol-sulfamid (1[1³-Metho-pentyl]-benzol-4-sulfamid) (aus II). Blättchen, Smp. 69,5°.

4,290; 3,885 mg Subst. gaben 9,430; 8,515 mg CO₂ und 3,230; 2,970 mg H₂O
 4,770; 4,495 mg Subst. gaben 0,2578; 0,2455 cm³ N₂ (25°, 723 mm; 24°, 723 mm)
 18,800; 18,590 mg Subst. gaben 18,485; 18,220 mg BaSO₄

C₁₂H₁₉O₂NS Ber. C 59,70 H 7,94 N 5,81 S 13,29%
 Gef. „ 59,95; 59,77 „ 8,42; 8,55 „ 5,89; 5,97 „ 13,50; 13,46%

1-[1²-Ätho-butyl]-benzol-4-sulfamid (aus III). Breite Nadelchen,
 Smp. 89°. Natriumsalz ziemlich schwer löslich.

3,985; 4,290 mg Subst. gaben 8,770; 9,420 mg CO₂ und 2,705; 2,870 mg H₂O
 4,025; 5,025 mg Subst. gaben 0,2234; 0,2794 cm³ N₂ (17°, 712 mm)
 20,600; 20,495 mg Subst. gaben 2,394; 20,100 mg BaSO₄

C₁₂H₁₉O₂NS Ber. C 59,70 H 7,94 N 5,81 S 13,29%
 Gef. „ 60,02; 59,89 „ 7,59; 7,48 „ 6,12; 6,13 „ 13,60; 13,47%

Sulfamid aus dem elektrochemisch gewonnenen Kohlenwasserstoff
 C₁₂H₁₈. Blättchen; Smp. 85—86°.

4,651; 4,759 mg Subst. gaben 10,130; 10,380 mg CO₂ und 3,260; 3,335 mg H₂O
 3,320; 3,270 mg Subst. gaben 0,163; 0,164 cm³ N₂ (22,5°, 754 mm; 22°, 754 mm)
 11,628; 10,360 mg Subst. gaben 11,330; 10,240 mg BaSO₄

C₁₂H₁₈O₂NS Ber. C 59,70 H 7,94 N 5,81 S 13,29%
 Gef. „ 59,40; 59,49 „ 7,84; 7,66 „ 5,64; 5,76 „ 13,38; 13,58%

Sulfamid aus dem synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₈;
 1[1²-Metho-pentyl]-benzol-sulfamid. Blättchen; Smp. 86°.

4,530; 4,625 mg Subst. gaben 9,985; 10,200 mg CO₂ und 3,275; 3,330 mg H₂O
 20,515; 20,575 mg Subst. gaben 20,200; 20,500 mg BaSO₄

C₁₂H₁₈O₂NS Ber. C 59,75 H 7,98 S 13,28%
 Gef. „ 60,11; 60,15 „ 8,09; 8,05 „ 13,53; 13,69%

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Der aus Methyl-benzyl-acetessigester durch kathodische Reduktion (oder durch Reduktion mit Bleinatrium) entstehende Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₈ wurde in das Sulfamid übergeführt und dieses durch Vergleich mit den isomeren Sulfamiden aus γ -Methyl-n-amylobenzol II und aus γ -Benzyl-pentan III, und mit einem durch eine einwandfreie unabhängige Synthese des Kohlenwasserstoffs gewonnenen Sulfamid-Präparat als β -Methyl-n-amylobenzol = 1[1²-Metho-pentyl]-benzol I charakterisiert. Damit ist die *Tafel'sche* Umlagerung im Sinne früherer Ableitungen als Acylwanderung bestätigt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Mai 1937.

Erratum.

Helv. 18, 1132 (1935), Abhandlung 140 von P. Karrer und Hans F. Meerwein, Zeile 18 von oben, Schmelzpunkt des [3,4-Dimethyl-phenyl]-l-arabamins, lies „135—136°“ statt „123°“.