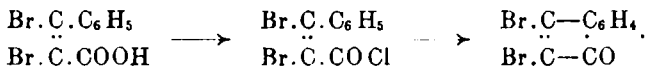


lierte (65 % Ausbeute). Wir benutzten mit noch besserem Erfolge das Säurechlorid, das durch Vermittlung von Aluminiumchlorid zum intramolekularen Ringschluß veranlaßt wurde.



Die Ausbeute war hierbei quantitativ. Im einzelnen gestaltete sich das Verfahren folgendermaßen:

cis-Dibromzimtsäure wurde in absolutem Äther gelöst und mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid versetzt. Die bis zur völligen Lösung am Rückflußkühler erwärmte Flüssigkeit wurde in eiskaltes Wasser gegossen und mehrmals damit ausgeschüttelt. Sodann wurde der Äther wieder abgehoben, mit Chlorcalcium sorgfältig entwässert und durch Verdunsten des Lösungsmittels das Säurechlorid isoliert. Dies wurde nun in Schwefelkohlenstoff mit etwa 5 % Aluminiumchlorid eine Stunde am Rückflußkühler erwärmt und nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs der hinterbleibende Rückstand mit kaltem Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Dibromindon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte die dafür angegebenen Eigenschaften, schöne orangegelbe Nadeln vom Schmp. 123°. Vielleicht ist die Synthese allgemeinerer Anwendung fähig.

(*trans*-?) α,β -Dijodzimtsäure, Schmp. 171°.

Diese nach Liebermann und Sachse¹⁾ dargestellte Säure konnte im ultravioletten Licht nicht umgelagert werden, da sie in kurzer Zeit unter Abscheidung von Jod zersetzt wurde. Diese Zersetzung fand sowohl in Eisessig wie in Benzol, Aceton und Methylalkohol statt.

Die Säure stellt wahrscheinlich die *trans*-Form dar, da sie mit konzentrierter Schwefelsäure kein Indon lieferte.

Rostock, im Februar 1913.

154. J. v. Braun, A. Grabowski und G. Kirschbaum: Synthesen in der fettaromatischen Reihe. IX.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. März 1913.)

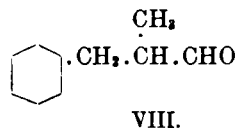
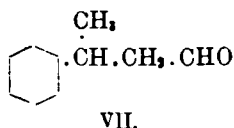
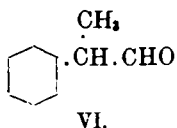
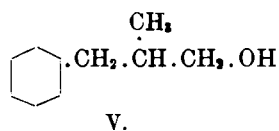
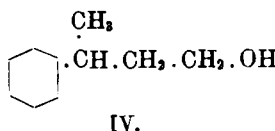
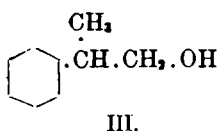
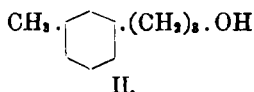
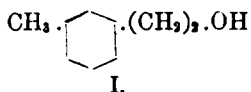
In zwei früheren Mitteilungen²⁾ haben wir die Synthese der in geruchschemischer Hinsicht interessanten fettaromatischen primären Alkohole $\text{C}_6\text{H}_5\text{.}(\text{CH}_2)_x\text{.OH}$ und der entsprechenden Aldehyde bis zu den Gliedern der Phenylheptan-Reihe berauf beschrieben und als nächste auf diesem Gebiete zu lösende Aufgabe die systematische Untersuchung

¹⁾ B. 24, 4113 [1891].

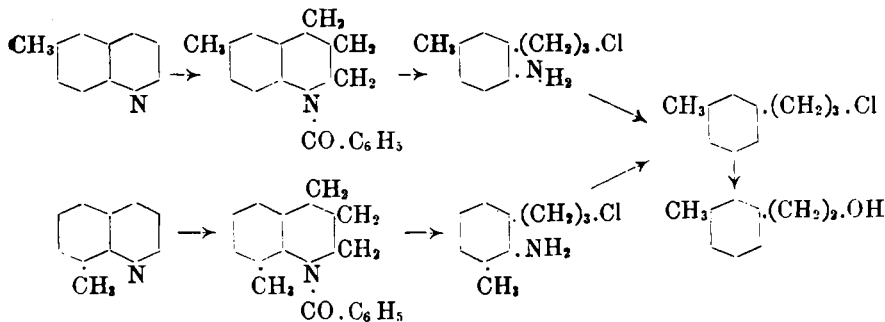
²⁾ B. 44, 2868 [1911]; 45, 384 [1912].

der Geruchsänderungen in Aussicht gestellt, welche eintreten, wenn der benzolische und wenn der aliphatische Teil des fettaromatischen Moleküls modifiziert wird. Die ersten Versuche nach dieser Richtung sind im Folgenden beschrieben: sie betreffen den harmlosesten aller denkbaren Eingriffe, die Einführung von Methylgruppen und zwar in Verbindungen der Phenyläthan- und der Phenylpropan-Reihe.

Um zu methylierten Alkoholen resp. Aldehyden dieser zwei



Reihen zu gelangen, dafür boten sich mehrere Wege; unsere erste Absicht war, die zahlreichen Glieder der Indol- und Chinolin-Gruppe in möglichst weitem Umfang für unsere synthetischen Zwecke heranzuziehen, ganz ähnlich wie es uns früher¹⁾ gelungen war, das Chinolin selbst in γ -Phenyl-propylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ und weiterhin in Hydrozimt-alkohol und -aldehyd zu verwandeln. Dies läßt sich aber glatt nur bei im Benzolkern methylierten Chinolinen durchführen, von denen z. B. das 6- und das 8-Methyl-chinolin eine Umwandlung in den *m*-Tolyl-propylalkohol (II) gestatten:

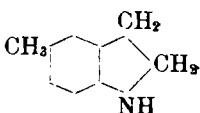


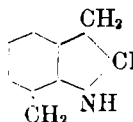
¹⁾ B. 43, 2837 [1910].

Die im Benzolkern methylierten Indole lassen sich zu wenig glatt in der Pyrrolhälfte hydrieren, und bei den in der Seitenkette methylierten Verbindungen tauchte eine ganz andere, unvorhergesehene Komplikation auf: es zeigte sich, daß gleichzeitige Anwesenheit von Phenyl und Methyl in γ - resp. β -Stellung zum Chlor das letztere so reaktionsträge macht, daß es nicht durch OH ersetzt werden kann. Trotz relativ leichter Zugänglichkeit einiger in Betracht kommender Ringbasen, und der glatt verlaufenden Aufspaltung (z. B. beim Skatol), kommt also die oben skizzierte Reaktionsfolge hier nicht in Frage. Glücklicherweise ließen sich andere z. T. einfache Wege finden, die zu den Alkoholen I, V und IV und vom letzteren zum Aldehyd VII führten, und da die Verbindungen III, VI und VIII bereits bekannt waren, so verfügen wir über ein recht vollständiges Material, das uns ein Urteil über den Einfluß zu fällen gestattet, den ein in den Kern oder in die Seitenkette eingeführtes Methyl auf die Geruchseigenschaften der Phenyläthan- und Phenylpropan-Verbindungen ausübt.

Dieser Einfluß ist, wie man voraussehen konnte, außerordentlich gering bei I und II, so daß wir es für überflüssig hielten, noch die Isomeren mit *p*- und *o*-ständigem Methyl aufzubauen. Er ist ein klein wenig größer, wenn man zu Verbindungen III, IV, VI und VII übergeht, äußert sich aber im wesentlichen nur darin, daß der Geruch gegenüber den nicht methylierten Verbindungen schwächer wird, und daß IV ebenso Anklänge an den Phenylpropyl- wie an den Phenyläthylalkohol zeigt, VII ebenso an Hydrozimaldehyd wie an Phenylacetaldehyd erinnert. Nur bei V und VIII tritt etwas Eigenartigeres auf: Der Geruch von V erinnert nicht nur an Phenyläthylalkohol, sondern auch deutlich an Linalool, und der α -Methylhydrozimaldehyd (VIII) zeigt, wie schon vor Jahren W. v. Miller und Rohde¹⁾ beobachtet haben, charakteristischen Fliedergeruch, der beim isomeren Aldehyd VII fehlt. Ob diese Stellung des Methyls auch in höheren Reihen eine entsprechende eigenartige Wirkung ausübt und wie sich eine noch größere Anhäufung von Methylgruppen im Geruch bemerkbar macht, das zu entscheiden wird unsere nächste Aufgabe sein.

1. β -*m*-Tolyl-äthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$ (I).

Das 5-Methyl- und das 7-Methyl-dihydro-indol, 

und  werden sich zweifellos zufolge der im folgenden

¹⁾ B. 23, 1079 [1890].

Abschnitt über die methylierten Hydrochinoline mitgeteilten Erfahrungen ebenso leicht wie das Dihydro-indol selbst¹⁾ zu amidierten Derivaten des *m*-Tolyl-äthylchlorids aufspalten lassen; für die Synthese des in der Überschrift genannten Alkohols kommen sie indessen im Augenblick nicht in Betracht: die 7-Methyl-Verbindung deshalb nicht, weil schon das ihr entsprechende nicht hydrierte Indol nur in ganz schlechter Ausbeute aus *o*-Tolyl-hydrazin gewonnen werden kann²⁾ und die 5-Methyl-Verbindung, weil das 5-Methylindol zwar viel glatter aus *p*-Tolyl-hydrazin erhalten wird³⁾, bei der Reduktion aber, wie uns Vorversuche zeigten, ebensowenig imstande ist, in einigermaßen befriedigendem Umfang eine glatte Hydrierung der Pyrrolhälfte zu erleiden, wie man dies für das Indol selber kennt.

Ein zurzeit viel bequemer Ausgangsmaterial liegt glücklicherweise im *m*-Xylylbromid $m\text{-CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ von Radziszewski und Wispek³⁾ vor, dessen halogenierte Seitenkette man nur um ein Glied $-\text{CH}_2-$ zu verlängern braucht: von den drei hierfür in Betracht kommenden Wegen⁴⁾ wählten wir auf Grund orientierender Vorversuche den, der über das *m*-Tolyl-äthylamin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{NH}_2$, führt und ganz befriedigende Ergebnisse liefert, vorausgesetzt, daß man nicht die Amidogruppe mit Hilfe von salpetriger Säure direkt durch Hydroxyl zu ersetzen versucht, sondern erst gegen Chlor austauscht.

Wird das *m*-Xylylbromid nach M. Senkowski⁵⁾ in das Cyanid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$, verwandelt und dieses nach Ladenburg reduziert, so erhält man das bereits von Sommer⁶⁾ dargestellte Tolyl-äthylamin, auch wenn mit größeren Mengen (bis zu 100 g) auf einmal gearbeitet wird, in einer verhältnismäßig guten, ca. 40% betragenden Ausbeute. Mit Natriumnitrit setzen sich die Salze des Amins sehr leicht um, man bekommt aber keinen einheitlichen Alkohol, sondern ein in ziemlich weiten Grenzen siedendes Produkt: ganz ähnlich, wie dies kürzlich Wohl und Berthold⁷⁾ am Phenyl-äthylamin beobachtet haben: es wird augenscheinlich wie in vielen analogen Fällen neben dem primären Alkohol auch der sekundäre Alkohol und etwas Kohlenwasserstoff gebildet. — Um vom Amin zum Chlorid zu gelangen, wendet man in der üblichen Weise auf die Benzoylverbindung (deren von Sommer nicht angegebenen Schmelzpunkt wir zu 65° fanden) die Chlorphosphor-Destillation an: man schmilzt sie mit 1 Mol.

¹⁾ J. v. Braun und W. Sobceki, B. 44, 2158 [1911].

²⁾ Raschen, A. 239, 223 [1887].

³⁾ B. 18, 1282 [1885].

⁴⁾ Vergl. B. 44, 2867 [1911].

⁵⁾ M. 9, 854 [1888].

⁶⁾ B. 33, 1073 [1900].

⁷⁾ B. 43, 2175 [1910].

PCl_3 , destilliert bis 150° bei gewöhnlichem Druck, evakuiert und setzt die Destillation im luftverdünnten Raume fort, bis sich eine Zersetzung (bei ca. 200°) bemerkbar macht: das Destillat wird mit Eiswasser zersetzt, mit Wasserdampf übergetrieben, durch mehrstündiges Erhitzen auf 125° mit konzentrierter Salzsäure von Benzonitril befreit, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und fraktioniert: man erhält so das *m*-Tolyl-äthylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Cl}$, als farblose, recht angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 23 mm völlig konstant und einheitlich bei 112° siedet.

0.1388 g Sbst.: 0.3546 g CO_2 , 0.0898 g H_2O . — 0.1947 g Sbst.: 0.1785 g Ag Cl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. C 69.92, H 7.12, Cl 22.95.

Gef. » 69.67, » 7.24, » 22.66.

Die Ausbeute beträgt fast 50%, ist also etwas geringer als beim Übergang des nicht methylierten Phenyl-äthylamins in das zugehörige Chlorid¹⁾.

Auch der Ersatz des Chlors durch den Essigsäurerest erfolgt schwieriger als beim Phenyl-äthylchlorid: erst nach 15-stündigem Kochen mit Eisessig und Natriumacetat wird der ganz chlorfreie Essigsäureester des *m*-Tolyl-äthylalkohols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten, der als wasserhelle, angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit unter 18 mm bei 130° destilliert:

0.1856 g Sbst.: 0.5060 g CO_2 , 0.1340 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 74.16, H 7.87.

Gef. » 74.35, » 8.08,

und durch Kochen mit alkoholischem Alkali glatt zum Tolyl-äthylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$, selbst verseift wird. Dieser siedet nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen fast der ganzen Menge nach zwischen 123° und 125° bei 18 mm:

0.1188 g Sbst.: 0.3452 g CO_2 , 0.0911 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.24, » 8.58,

besitzt die Dichte (d_4^{20}) 1.001 und zeigt einen Geruch, der recht angenehm ist und an den Phenyl-äthylalkohol, zugleich aber ganz wenig an den Phenyl-propylalkohol erinnert.

2. γ -*m*-Tolyl-propylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$ (II).

Wie sich *m*-Xylylbromid in *m*-Tolyl-äthylchlorid überführen läßt, so wird sich letzteres in ganz analoger Weise ohne Zweifel in *m*-Tolyl-propylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$, umwandeln lassen. Direkter kommt

¹⁾ B. 44, 2870 [1911].

man indessen zum Ziele, wenn man zum Ausgangspunkt die Hydrierungsprodukte solcher Chinoline nimmt, die an passender Stelle im Benzolring Methylgruppen tragen. Als solche kommen natürlich sowohl das 6-Methyl- wie das 8-Methyl-chinolin in Frage, die beide leicht zugänglich sind und in glatter Weise den auf S. 1267 skizzierten Abbau zulassen. — Benzoyl-6-methyl-tetrahydrochinolin erhält man sehr einfach, wenn man 6-Methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Produkt mit Wasserdampf abbläst, ohne die Tetrahydro-Base zu isolieren, nach Schotten-Baumann benzoylet und zur Entfernung nicht reduzierter Base die allmählich fest werdende Masse mit verdünnter Säure zerreibt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die Benzoylverbindung rein in Form einer weißen Krystallmasse vom Schmp. 78°.

0.1572 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{17}H_{17}NO$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8.

Die Ausbeute ist, bezogen auf das *p*-Toluidin als Ausgangssubstanz, eine recht gute, denn aus 400 g Toluidin konnten wir 350 g Benzoyl-tetrahydro-toluchinolin rein isolieren.

Wird die Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid in der früher für das Tetrahydro-chinolin angegebenen Weise¹⁾ aufgespalten, so ist die Ausbeute an dem Reaktionsprodukt eine noch bessere und seine Isolierung eine noch einfachere: denn man erhält es, wenn die Benzoylverbindung mit PCl_5 bei 120° zusammengeschmolzen, dann eine halbe Stunde auf 140° erwärmt, abgekühlt und mit Eiswasser versetzt wird, nach gutem Schütteln sofort als feste, gut filtrierbare, nur schwach gelb gefärbte Masse, die weit weniger Verunreinigungen enthält, als wenn man Tetrahydro-chinolin aufspaltet. Das *o*- γ -Chlorpropyl-benz-*p*-toluidid, $CH_3.C_6H_3(CH_2.CH_2.CH_2.Cl).NH.CO.C_6H_5$, löst sich schwer in kaltem Alkohol und Äther, und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein vom Schmp. 151° erhalten.

0.1420 g Sbst.: 6.4 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1644 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{17}H_{18}NOCl$. Ber. N 4.87, Cl 12.33.

Gef. „ 5.11, „ 12.63.

Es stellt eine schneeweiße Krystallmasse dar und bildet sich in einer Ausbeute von rund 60% der Theorie.

Wenn man es mit konzentrierter Salzsäure im Rohr erhitzt, so findet wie beim Chlorpropyl-benzanilid oberhalb von 130° leicht eine totale Zersetzung der Substanz unter Gelb- resp. Braunfärbung statt;

¹⁾ J. v. Braun, B. 37, 2915 [1904].

sehr glatt läßt sich aber der Benzoessäurerest ablösen, wenn man bei 120—125° bleibt und die Erhitzungsdauer auf 6 Stdn. ausdehnt. Man dampft den nur wenig gefärbten Rohrinhalt zur Trockne, löst in möglichst wenig heißem Alkohol, fällt mit Äther das gebildete Salz nebst geringen Mengen unveränderter Benzoylverbindung aus, löst zur Entfernung der letzteren in heißem Wasser, filtriert, dampft zur Trockne und krystallisiert das Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, noch einmal aus Alkohol-Äther um. Man erhält es so fast farblos vom Schmp. 183°.

0.1142 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 32.24. Gef. Cl 31.99.

Das *o*- γ -Chlorpropyl-*p*-toluidin-Chlorhydrat ist in Wasser leichter löslich als das Chlorhydrat des *o*- γ -Chlorpropyl-anilins, etwas schwerer dagegen in Alkohol; wie jenes reizt es die Nasenschleimhäute stark zum Niesen. — Ganz in derselben Weise wie die vorstehenden, von *p*-Toluidin ableitbaren Verbindungen lassen sich die vom *o*-Toluidin abzuleitenden gewinnen.

Benzoyl-8-methyl-tetrahydro-chinolin ist in verdünntem Alkohol etwas schwerer löslich als die 6-Methyl-Verbindung, krystallisiert in feinen Nadeln und schmilzt ziemlich viel höher, nämlich erst bei 100°.

0.1612 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.82.

Umgekehrt zeichnet sich das chlorhaltige Aufspaltungsprodukt, das *o*- γ -Chlorpropyl-benz-*o*-toluidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch etwas größere Löslichkeit in Alkohol und durch viel tieferen Schmelzpunkt (112°) aus: man krystallisiert es zweckmäßig nicht aus absolutem, sondern aus 96-prozentigem Alkohol um.

0.1461 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 758 mm). -- 0.1771 g Sbst.: 0.0886 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NOCl}$. Ber. N 4.87, Cl 12.33.

Gef. » 4.99, » 12.36.

Bei der Abspaltung der Benzoylgruppe muß man noch vorsichtiger verfahren als beim isomeren Körper, da selbst bei 120° sich schon eine tiefere Zersetzung bemerkbar macht: man geht am besten nicht über 115° hinaus, gewinnt dabei allerdings fast die Hälfte unverändert zurück. Das salzsaure *o*- γ -Chlorpropyl-*o*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, besitzt ähnliche Löslicheitseigenschaften wie das analoge *p*-Toluidinsalz, schmilzt bei 172°:

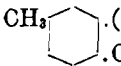
0.1589 g Sbst.: 0.2054 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 32.24. Gef. Cl 31.95,

und liefert ein rotes, in Wasser fast unlösliches Platinsalz vom Schmp. 191°.

0.1365 g Sbst.: 0.0345 g Pt.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_8$ Pt. Ber. Pt 25.13. Gef. Pt. 25.27.

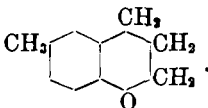
3-Methyl-6-chlor-phenyl-  $(CH_2)_3.Cl$,
propylchlorid,

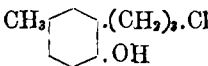
bildet sich leicht, wenn man das salzsaure Chlorpropyl-*p*-toluidin diazotiert und mit Kupferpulver behandelt. Wenn nach mehrstündigem Stehen die langsam einsetzende Stickstoffentwicklung vorüber ist, treibt man das Dichlorid mit Wasserdampf über, äthert aus, trocknet über Chlorcalcium und rektifiziert im Vakuum. Es siedet völlig konstant unter 9 mm bei 125° und stellt ein gelblich gefärbtes, leicht bewegliches Öl dar von ziemlich starkem, merkwürdigerweise an Apfelsinenschalen erinnerndem Geruch. Die Ausbeute beträgt fast 40%.

0.1334 g Sbst.: 0.2907 g CO_2 , 0.0739 g H_2O . — 0.1458 g Sbst.: 0.2048 g AgCl.

$C_{10}H_{12}Cl_2$. Ber. C 59.14, H 5.91, Cl 34.94.

Gef. » 59.43, » 6.18, » 34.68.

p-Methyl-chroman, 

Ähnlich wie das Chlorpropyl-anilin in Chroman, läßt sich das Chlorpropyl-*p*-toluidin in *p*-Methyl-chroman verwandeln, wenn man es in schwefelsaurer Lösung diazotiert und dem gebildeten gechlorten Phenol, , Chlorwasserstoff entzieht.

Man löst das Chlorpropyl-toluidin-Chlorhydrat in Wasser, kühlt gut ab, setzt gut vorgekühltes Alkali zu, nimmt das freie Chlorpropyl-*p*-toluidin (welches in der Wärme schnell Ringschluß zum 6-Methyl-tetrahydro-chinolin erleidet) sofort mit Äther auf, setzt zur ätherischen Lösung verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.) zu und destilliert aus der Flüssigkeit, in der das Sulfat zum größten Teil in ungelöster Form suspendiert ist, den Äther ab: dabei geht das Salz allmählich ganz in Lösung, während nur schwache Rotfärbung auftritt. Man kühlt wieder ab, setzt Nitrit in kleinen Portionen zu, läßt etwa 1 Stde. in der Kälte stehen und erwärmt schließlich bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Beim Durchleiten von Wasserdampf verflüchtigt sich langsam das gebildete Chlorpropyl-*p*-kresol, erleidet hierbei aber eine geringe Chlorwasserstoffabspaltung; noch bedeutender ist diese, wenn man es nach dem Übertreiben im Vakuum zu destillieren versucht: die Hauptmenge geht zwar erst bei ca. 160° über, der Vorlauf ist aber sehr bedeutend und auch die Hauptmenge erweist sich nicht als rein. Wir haben unter diesen Umständen

vorgezogen, direkt auf das cyclische Oxyd hin zu arbeiten: die diazotierte Flüssigkeit wird ausgeäthert, das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende rohe Phenol mit Alkali (ca. 2—3 Mol.) übergossen, wobei es zum größten Teil in Lösung geht und auf dem Wasserbad erwärmt, wobei bald wieder Ölabscheidung erfolgt: nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. wird Wasserdampf durchgeleitet, das chlorfreie, schnell übergehende Methylchroman ausgeäthert und getrocknet. Es erweist sich als einheitlich und siedet völlig konstant unter 12 mm bei 107°.

0.1146 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.11.

Gef. » 80.92, » 8.31.

Das Methyl-chroman stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche ähnlich dem Chroman pfefferminzartig riecht und eine ganz analoge Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt. Abweichend vom Chroman ist es nicht farblos, sondern schwach gelblich gefärbt, und es scheint, als käme ihm in der Tat diese Farbe zu, da sie weder durch Wasserdampfdestillation noch durch Rektifikation im Vakuum zum Verschwinden gebracht werden kann.

m-Tolyl-propylchlorid, CH₃.C₆H₄.(CH₂)₃.Cl. Wird Chlorpropyl-*p*-toluidin-Chlorhydrat diazotiert und unter den seinerzeit für Phenyl-propylchlorid angegebenen Bedingungen¹⁾ mit alkalischem Zinnchlorür behandelt, so erhält man ein mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtiges Öl, das nach dem Trocknen unter 14 mm bei 130° siedet und die erwartete Zusammensetzung des Toly-propylchlorids besitzt.

0.1986 g Sbst.: 0.1710 g AgCl.

C₁₀H₁₃Cl. Ber. Cl 21.04. Gef. Cl 21.29.

Die Verbindung ist farblos, besitzt einen etwas milderen, angenehmeren Geruch als das Phenyl-propylchlorid und wird — falls man von reinem Chlorpropyl-toluidin-Salz ausgeht — in einer fast 80% der Theorie betragenden Ausbeute gebildet. Etwas geringer ist die Ausbeute, falls man das Chlorpropyl-*o*-toluidin-Salz als Ausgangspunkt nimmt, und da das Salz selber etwas diffiziler zu erhalten ist (vergl. oben), so ist die *p*-Methyl-Verbindung natürlich als Ausgangsmaterial vorzuziehen.

Das Acetat des *m*-Tolyl-propylalkohols, CH₃.C₆H₄.(CH₂)₃.O.CO.CH₃, bildet sich aus dem Chlorid ebenso schwer, wie wir dies für die Äthylreihe erwähnt haben und wird erst nach 20-stündigem Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig ganz chlorfrei erhalten. Bei diesem langen Kochen erleidet aber ein Teil eine Zersetzung, so daß die Ausbeute nicht viel mehr als 50% beträgt. Die neue Verbindung

¹⁾ B. 43, 2837 [1910].

siedet unter 10 mm bei 136°, ist farblos und besitzt einen angenehmen, an Phenyl-propylacetat erinnernden Geruch.

0.1410 g Subst.: 0.3872 g CO₂, 0.1079 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 75.00, N 8.33.

Gef. » 74.89, » 8.56.

γ -*m*-Tolyl-propylalkohol, CH₃.C₆H₄.(CH₂)₃.OH, bildet sich aus dem Acetat leicht durch Verseifung mit alkoholischem Kali. Nach dem Trocknen siedet er völlig konstant bei 140° unter 14 mm:



0.1002 g Subst.: 0.2936 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

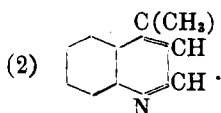
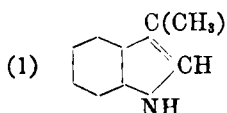
C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.91, » 9.60,

besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9609 und zeigt einen Geruch, der an den des Phenyl-propylalkohols sehr erinnert.

3. γ -Phenyl- γ -methyl-propylalkohol,
C₆H₅.CH(CH₃).CH₂.CH₂.OH. (IV.)

Wie das Skatol (1) nach der Hydrierung sich zum Chlor-isopropylbenzanilid, C₆H₅.CO.NH..CH(CH₃).CH₂Cl, aufspalten läßt¹⁾, so wird Lepidin (2) ohne Frage eine analoge Ringöffnung zum Chlor-isobutyl-benzanilid, C₆H₅.CO.NH..CH(CH₃).CH₂.CH₂.Cl, zulassen



Wir haben bei der momentanen Schwerzugänglichkeit des Lepidins von der Ausführung der Versuche Abstand genommen und waren hinterher froh, keine Zeit und Arbeit auf diese prinzipiell wohl kaum Neues bietende Aufspaltung verwendet zu haben: denn wie aus Folgendem hervorgeht, wäre mit der Darstellung von Chlor-isobutyl-benzanilid für die Synthese des in der Überschrift genannten Alkohols überraschenderweise noch herzlich wenig gewonnen.

Verhältnismäßig einfach läßt sich dieser Alkohol erhalten, wenn man von Acetophenon, C₆H₅.CO.CH₃, ausgeht, dieses nach Rupe²⁾ durch Kondensation mit Zink und Bromessigester und Wasserabspaltung in β -Methyl-zimtsäure, C₆H₅.C(CH₃):CH.CO₂H, verwandelt und deren Hydrierungsprodukt, C₆H₅.CH(CH₃).CH₂.CO₂H, nach der Esterifizierung der Bouveault-Blancschen Reduktion

¹⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 45, 1263 [1912]; vergl. auch weiter unten.

²⁾ A. 369, 318 [1909].

unterwirft. Die Ausbeute an der β -Methyl-hydrozimtsäure, die von Rupe nicht angegeben wird, fanden wir recht befriedigend, denn sie betrug bei einer Reihe von Versuchen 40–50% bezogen auf das angewandte Acetophenon; dabei machten wir die Beobachtung, daß die β -Methyl-zimtsäure, die durch Natriumamalgam glatt reduziert wird, der Hydrierung nach Paal einen großen Widerstand entgegensetzt; es mag sein, daß dies durch kleine Beimengungen bedingt wird, die aus dem Schwefelkohlenstoff stammen, der zum Umkrystallisieren der Säure benutzt wird.

Der β -Methyl-hydrozimtsäure-äthylester, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$, der in der üblichen Weise fast quantitativ gewonnen wird, stellt ein farbloses, unter 9 mm bei 118° siedendes Öl dar.

0.1939 g Subst.: 0.5336 g CO_2 , 0.1464 g H_2O .

$C_{12}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 75.07, » 8.39.

Wenn man ihn mit Natrium und Alkohol behandelt, so wird er zu 40% zur Säure verseift und geht zu 60% in den γ -Phenyl- γ -methyl-propylalkohol über. Dieser siedet unter 16 mm konstant bei 134° :

0.1963 g Subst.: 0.5759 g CO_2 , 0.1686 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.0, H 9.33.

Gef. » 80.01, » 9.54,

besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9834 und zeigt einen Geruch, der sowohl an Phenyl-propyl- wie an Phenyl-äthylalkohol — an letzteren noch mehr — erinnert.

Das dem Alkohol entsprechende Chlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ bildet sich leicht bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° . Es entsteht in quantitativer Ausbeute, siedet unter 17 mm bei 114 – 116° :

0.1290 g Subst.: 0.1117 g AgCl.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 20.93,

riecht ähnlich dem γ -Phenyl-propylchlorid, unterscheidet sich aber, wie schon eingangs erwähnt, von dieser methylenfreien Stammsubstanz durch eine viel größere Trägheit des Chlors.

Wenn man es mit Kaliumacetat und Eisessig in der üblichen Weise behandelt, so findet auch nach mehrstündigem Kochen keine Spur von Chlorkalium-Bildung statt; selbst nach 24 Stunden ist die Acetatbildung eine so minimale, daß auf diesem Wege eine Rückverwandlung des Chlorids in den Alkohol gar nicht durchführbar erscheint. Setzt man das Chlorid ferner der Einwirkung von Aluminiumchlorid in trockenem Petroläther unter ganz denselben Bedingungen aus, wie wir sie kürzlich für das Phenyl-propylchlorid angegeben

haben¹⁾, so bekommt man zwar in geringer Menge wie dort eine hochmolekulare, chlorfreie, mit Wasserdampf nicht flüchtige Verbindung, das Allermeiste erweist sich aber als unverändertes, leicht flüchtiges Ausgangschlorid, dem nur minimale Mengen eines niedriger [90—100° (10 mm)] siedenden Kohlenwasserstoffes (Methylhydrinden?) beigemengt sind. Und schließlich stellten wir fest, daß auch dem Natrium gegenüber das Phenyl-methyl-propylchlorid sich abweichend vom Phenyl-propylchlorid²⁾ verhält, daß eine Verkoppelung zweier Reste $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ — nur in minimalem Umfang erfolgt: die sehr energisch verlaufende Reaktion führt zu einem Produkt, welches nach dem Abdestillieren des Äthers, nur einen äußerst geringen Rückstand hinterlassend, sich in einer Ausbeute von 85 % bei 174—175° verflüchtigt, chlorfrei ist und als Isobutyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, erweist:

0.1473 g Subst.: 0.4877 g CO_2 , 0.1436 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.

Gef. » 89.36, » 10.83.

$$d_4^{20} = 0.8625.$$

Normaler wird die Reaktionsfähigkeit des offenbar durch γ -Stellung von Phenyl und Methyl beengten Halogens, wenn man von Phenyl-methyl-propylchlorid zum Bromid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, übergeht. Dieses kann leicht aus dem Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 120° gewonnen werden, siedet unter 8 mm bei 108—110° und ähnelt im Geruch dem Phenyl-propylbromid.

0.2640 g Subst.: 0.2330 g AgBr.

$C_{10}H_{13}Br$. Ber. Br 37.55. Gef. Br 37.55.

Es reagiert in ganz normaler Weise mit Natriummalon- und Acetessigester (die hierbei gebildeten Verbindungen werden wir bei späterer Gelegenheit beschreiben), sowie mit Magnesium und zeigt auch dem Natrium gegenüber ein Verhalten, das sich schon mehr dem der methylfreien Phenylpropyl-halogen-Verbindungen nähert: die Reaktion, die allerdings langsamer als beim Phenyl-propylbromid verläuft und erst nach mehreren Tagen ein ganz halogenfreies Produkt liefert, führt nämlich zur Hälfte zwar immer noch zum Isobutylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, zur Hälfte aber zum 2.7-Diphenyloctan, $C_6H_5 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot C_6H_5$, das unter 10 mm bei

192—193° als farblose, glycerinähnliche Flüssigkeit ($d_4^{20} = 0.9539$) destilliert.

¹⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. **45**, 1267 [1912].

²⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. **45**, 2171 [1912].

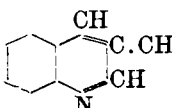
0.0832 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0733 g H₂O.

C₂₀H₂₆. Ber. C 90.22, H 9.77.

Gef. » 90.14, » 9.79.

Aus γ -Phenyl-propylbromid wird, wie wir nochmals durch Kontrollversuche feststellten, Diphenyl-1.6-hexan, C₆H₅·(CH₂)₆·C₆H₅, in einer Ausbeute gebildet, die um 75% herum schwankt.

4. γ -Phenyl- β -methyl-propylalkohol,
C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·OH. (V.)

Das β -Methyl-chinolin, , ist zwar in neuerer

Zeit durch W. Wislicenus und H. Elvert¹⁾ zu einem relativ nicht schwer zugänglichen Körper gemacht worden, nach den beim γ -Phenyl- γ -methyl-propylchlorid gesammelten Erfahrungen haben wir aber seine Aufspaltung gar nicht in Angriff genommen, in der — wie sich später zeigte — richtigen Voraussetzung, daß die γ -Stellung des Phenyls und β -Stellung des Methyls nicht weniger wie die γ -Stellung der beiden Reste hemmend auf die Reaktionsfähigkeit des Chlors wirken dürfte, und auch mit Rücksicht darauf, daß man ein bequemes Ausgangsmaterial in der sehr leicht zugänglichen²⁾ α -Methyl-hydrozimtsäure, C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)·CO₂H, besitzt. Wird nämlich der — bereits bekannte — Äthylester dieser Säure mit Natrium und Alkohol reduziert, so geht er, während etwa ein Drittel verseift wird, mit der ausgezeichneten Ausbeute von 65% in den γ -Phenyl- β -methyl-propylalkohol über, der als ziemlich dickes farbloses Öl unter 16 mm Druck bei 128—129° destilliert.

0.1252 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.1079 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.0, H 9.33.

Gef. » 79.81, » 9.57.

Die Verbindung besitzt, wie eingangs erwähnt, einen Geruch, der zwar Anklänge an Phenyl-äthylalkohol bietet, zugleich aber lebhaft an Linalool erinnert. Die Dichte (d_4^{20}) ist gleich 0.9826.

Das dem Alkohol entsprechende Chlorid, C₆H₅·CH₂·CH(CH₃)·CH₂·Cl bildet, sich ganz entsprechend der oben beschriebenen isomeren γ -Methyl-Verbindung, siedet unter 17 mm bei 112—114°:

0.1475 g Sbst.: 0.1246 g AgCl.

C₁₀H₁₃Cl. Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 20.89,

riecht ähnlich und zeichnet sich durch dieselbe, oder vielmehr durch eine noch größere Reaktionsträgheit des Chlors aus, denn während

¹⁾ B. 42, 1144 [1909].

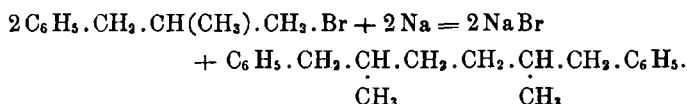
²⁾ A. 204, 194 [1880].

γ -Phenyl- γ -methyl-propylchlorid sich mit Jodnatrium (vergl. den Abschnitt 6) in das Jodid verwandeln läßt, wird das γ -Phenyl- β -methyl-propylchlorid durch Kochen mit Natriumjodid ebensowenig verändert, wie durch Kochen mit Natrium- oder Kaliumacetat. Wie bei der γ -Methylverbindung geht auch hier die abnorme Reaktionslosigkeit des Halogens zum großen Teil verloren, wenn man vom Chlorid zum Bromid übergeht. Das γ -Phenyl- β -methyl-propylbromid nämlich, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.Br$, das aus dem Alkohol mit Bromwasserstoffsäure bei 120° gewonnen werden kann, und eine farblose unter 9 mm bei 110° siedende Flüssigkeit bildet:

0.2114 g Sbst.: 0.1861 g AgBr.

$C_{10}H_{13}Br$. Ber. Br 37.55. Gef. Br 37.46,

reagiert recht leicht mit Natrium-Malon- und Acetessigester (auch diese Umsetzungsprodukte werden wir bei späterer Gelegenheit beschreiben) und setzt sich mit Natrium so um, daß die — nach ca. 3 Tagen zu Ende gehende Umsetzung — neben etwa 50% Isobutylbenzol, fast 50% 2.5-Dibenzylhexan liefert:



Der neue Kohlenwasserstoff siedet unter 8 mm bei $186-188^\circ$:

0.1275 g Sbst.: 0.4211 g CO_2 , 0.1148 g H_2O .

$C_{20}H_{26}$. Ber. C 90.22, H 9.77.

Gef. » 90.07, » 9.99,

besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9457 und stellt ein dickes, nicht erstarrendes Öl dar.

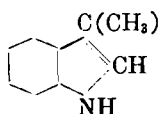
5. β -Phenyl- β -methyl-äthylalkohol (Hydratropaalkohol), $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.OH$. (III.)

Aus dem von verschiedenen Forschern, zuerst von Claisen¹⁾ isolierten Hydratropaaldehyd, $C_6H_5.CH(CH_3).CHO$, der einen ganz angenehmen, aber etwas stechenden Geruch besitzt, haben wir nach Tiffeneau²⁾ durch Reduktion den Hydratropaalkohol dargestellt, über dessen Geruchsverhältnisse wir keine Angaben in der Literatur finden konnten, und stellten fest, daß er ganz ähnlich der methylenfreien Stammsubstanz riecht. Neue Synthesen des Alkohols haben wir an-

¹⁾ B. 38, 693 [1905].

²⁾ A. ch. [8] 10, 322 [1907].

gestrebt ausgehend: 1. von der β -Methyl-hydrozimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, 2. vom Skatol,



und 3. vom Phenyl-methyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Die beiden ersten Verbindungen führten uns lediglich zu dem nicht weiter umwandlungsfähigen Chlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Cl$, während der Versuch, in dem dem Phenyl-methyl-carbinol entsprechenden Bromid $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot Br$ mit Hilfe von Magnesium und Chlormethyläther die Kohlenstoffkette zu verlängern, gar keinen Erfolg hatte: das Magnesium wirkt fast nur synthetisch, und als fast ausschließliches Reaktionsprodukt erhält man, wenn man in der üblichen Weise verfährt, das bei $121-122^\circ$ schmelzende 2.3-Diphenyl-butan, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$.

0.1525 g Sbst.: 0.5087 g CO_2 , 0.1225 g H_2O .

$C_{16}H_{18}$. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. > 90.98, > 8.92.

Wird β -Methyl-hydrozimtsäure mit Phosphorpentachlorid umgesetzt, so läßt sie sich fast quantitativ in das unter 11 mm bei 114° siedende Chlorid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, überführen.

0.1782 g Sbst.: 0.1411 g Ag Cl.

$C_{10}H_{11}OCl$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.59.

In ätherischer Lösung liefert dieses mit Ammoniakgas quantitativ das Säureamid, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, das sich ziemlich leicht in Wasser, nicht dagegen in Natronlauge löst und bei 98.5° schmilzt.

0.1570 g Sbst.: 12 ccm N (21° , 750 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.58. Gef. N 8.54.

Beim Behandeln mit Bromlauge in der üblichen Weise verwandelt sich das Amid zu 50–60 % in das mit Wasserdampf leicht flüchtige, in Wasser ziemlich lösliche Amin, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, das unter 21 mm konstant bei 104° siedet:

0.1742 g Sbst.: 16.7 ccm N (25° , 748 mm).

$C_9H_{13}N$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.46,

wasserhell ist, intensiv basisch riecht, an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht, mit Platinchlorwasserstoffsäure ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Platinsalz vom Schmp. 229° (unter Zersetzung):

0.1017 g Sbst.: 0.0291 g Pt.

$C_{18}H_{28}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 28.78. Gef. Pt 28.61.

ein gelbes, bei 180° schmelzendes Pikrat liefert, und beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann sich in die zugehörige Benzoylverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt, die aus Alkohol gut krystallisiert und bei 85° schmilzt.

Wird endlich diese Benzoylverbindung in der beim *m*-Tolyl-äthylbenzamid (Abschnitt 1) beschriebenen Weise mit Chlorphosphor verschmolzen, destilliert und das Destillat mit Salzsäure verseift, so erhält man das dem Hydratropaalkohol entsprechende Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, als wasserhelle, leicht mit Wasserdampf flüchtige Verbindung, die unter 22 mm bei $98\text{--}100^{\circ}$ siedet.

0.1883 g Sbst.: 0.1741 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 22.97. Gef. Cl 22.88.

Zum selben Produkt gelangt man, wenn man das vor einem Jahr von uns beschriebene Aufspaltungsprodukt des Dihydro-skatols, das *o*-[β -Chlor-isopropyl]-benzanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ ¹⁾, in der beim 8-Methylchinolin (Abschnitt 2) angegebenen Weise bei $115\text{--}120^{\circ}$ mit Salzsäure verseift, das durch Behandlung mit Alkohol-Äther und dann mit Wasser von Beimengungen befreite Chlorhydrat, $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, diazotiert und mit alkalischem Zinnchlorür behandelt. Auf beiden Wegen ist die Ausbeute an Chlorid unbefriedigend: beim Skatol, weil das Chlorisopropylbenzanilid beim Verseifen leicht tiefgreifend zersetzt wird, so daß wir das salzsaure Chlorisopropyl-anilin beim Eindunsten seiner wäßrigen Lösung nicht einmal in farbloser und ganz analysenreiner Form haben fassen können — und beim β -Phenyl- β -methyl-äthylamin, weil augenscheinlich die β -Stellung des Phenyls und des Methyls zum Stickstoff aus sterischen Gründen die primäre Bildung des Imidchlorids, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, und dessen normalen Zerfall in $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$ und $\text{NC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ stört: in der Tat ist die Menge der nicht destillierbaren Reaktionsprodukte mit PCl_5 eine ungewöhnlich große, während die Menge des normaler Weise zu erwartenden Chlorids nur 25% der Theorie beträgt.

Das Chlor in dem β -Phenyl- β -methyl-äthylchlorid ist ebenso reaktionsträge wie im γ -Phenyl- β -methyl-propylchlorid, so daß es beim Behandeln mit Alkali- und mit Silberacetat vollkommen unangegriffen bleibt.

6. β -Phenyl- β -methyl-propionaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$. (VIII.)

Für die Synthese des letzten noch fehlenden methylierten Aldehyds in der Phenyläthan- und -propan-Reihe bot sich ein leicht gangbarer

¹⁾ B. 45, 1263 [1912].

Weg durch die Beobachtung, daß das Chlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, wenn es auch sonst träge reagiert, zum mindesten imstande ist, das Chlor gegen Jod auszutauschen: denn es war dadurch die Möglichkeit gegeben, die Nitro-Methode anzuwenden, deren Vorteile für die Darstellung von Aldehyden uns in letzter Zeit immer offenkundiger geworden sind¹⁾.

γ -Phenyl- γ -methyl-propyljodid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J}$, kann durch 6-stündiges Kochen des Chlorids in alkoholischer Lösung mit Jodnatrium in einer Ausbeute von 80% gewonnen werden. Frisch dargestellt, bildet es eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 132° unter 14 mm.

0.1939 g Sbst.: 0.1754 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{J}$. Ber. J 48.83. Gef. J 48.88.

Mit Silbernitrit reagiert es in der normalen Weise. Das nach 1-tägigem Stehen jodfreie Reaktionsprodukt liefert beim Destillieren um 120° herum (12 mm) als Vorlauf den Salpetrigsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$, während bei 138° konstant unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes die Nitroverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$ als schwach gefärbte, schwach riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von etwas über 50% destilliert.

0.1780 g Sbst.: 19.8 ccm N (20° , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. N 12.55. Gef. N 12.66.

Löst man die Nitroverbindung in Alkohol, setzt eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Mol. NaOH, dann unter guter Kühlung in konzentrierter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür zu, macht soda-alkalisch, extrahiert 5-mal mit Äther und kocht den nach Abdampfen des Äthers zurückbleibenden dicköligen Rückstand mit 15-prozentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde lang, so führt ein durch die Flüssigkeit durchgeleiteter Wasserdampfstrom reinen β -Methyl-hydrozimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, mit sich, der nach dem Ausäthern und Trocknen über Natriumsulfat, nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassend, bei 110 — 112° (Hauptmenge konstant bei 110°) unter 9 mm siedet.

0.1157 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0865 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 81.08, H 8.10.

Gef. » 80.86, » 8.31.

Die Ausbeute an dem Aldehyd beträgt 55% (auf die Nitroverbindung bezogen); sein Geruch ist scharf und erinnert am meisten an den Geruch des Phenyl-acetaldehyds; das Phenylhydrazon ist ölig, Silberlösung wird mit Leichtigkeit reduziert.

¹⁾ Vergl. J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 384 [1912]. — J. von Braun und E. Danziger, B. 46, 103 [1913].