

säure dieselbe hellrote Halochromie zeigt wie Di-inden, läßt vermuten, daß es wenigstens zum Teil aus diesem Kohlenwasserstoff besteht.

3-Phenyl-2-methyl-hydrindon-(I).

5 g 2-Methyl-3-phenyl-indon (VII)¹⁴⁾ wurden mit 10 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure in 125 ccm Eisessig 3 Stdn. gekocht. Aufarbeitung in der oben angegebenen Weise lieferte ein Öl, das beim Reiben krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder wenig Methylalkohol wurden in einer Ausbeute von 1.2 g wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 64–65° erhalten, die der Analyse nach 3-Phenyl-2-methyl-hydrindon-(I) darstellten.

4.946 mg Sbst.: 15.715 mg CO₂, 2.95 mg H₂O. — 0.260, 0.290 mg Sbst. in 2.290, 2.430 mg Campher: Δ = 20°, 22°.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.5, H 6.3, M.-G. 222. Gef. C 86.7, H 6.6, M.-G. 227, 217.

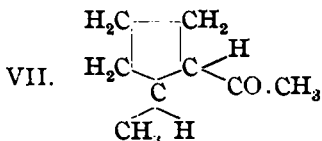
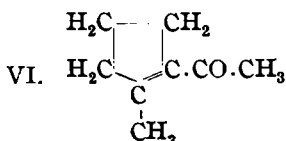
92. F. Unger: Bemerkung zu der Arbeit von H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Reaktionen in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Februar 1932.)

Im November-Heft (1931) der „Berichte“ beschreibt H. Hopff¹⁾ Versuche, bei denen er die Friedel-Craftssche Keton-Synthese mit Erfolg bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Cyclohexan u. a., anwendet. Aus Cyclohexan z. B. will er dabei Hexahydro-acetophenon erhalten haben. Durch einen späterhin allerdings mehrfach angezweifelte Befund von O. Aschan²⁾, der bei der Einwirkung von AlCl₃ auf Cyclohexan die Bildung von Methyl-cyclopentan beobachtete, angeregt, wurde dieser Versuch eingehender Nachprüfung unterzogen. Diese ergab, daß sich die bei Einwirkung von Acetylchlorid und AlCl₃ auf Cyclohexan gebildeten Reaktionsprodukte vom Methyl-cyclopentan und Methyl-cyclopenten, nicht aber vom Cyclohexan, ableiten; Hexahydro-acetophenon, sowie auch Tetrahydro-acetophenon waren nicht auffindbar.

Ein gleiches Ergebnis hatten über dieselbe Reaktion inzwischen veröffentlichte Untersuchungen von C. D. Nenitzescu und C. N. Jonescu³⁾, die aus Cyclohexan, Acetylchlorid und AlCl₃ 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (VII), ferner Di-[methyl-cyclopentyl] und eine letzterem entsprechende ungesättigte Verbindung in ungefährer Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen erhielten. Von dem gesättigten Keton VII konnte aber abweichend von den Angaben dieser Autoren durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone als zweites Keton, das 1-Methyl-2-acetyl-



¹⁴⁾ Zur Darstellung vergl. Bergmann u. Weiß, A. 480, 73 [1930].

¹⁾ B. 64, 2739 [1931].

²⁾ A. 324, 10, 33 [1902].

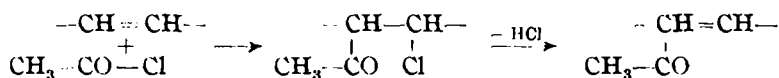
³⁾ A. 491, 189 [1931].

$\Delta^{1,2}$ -cyclopenten (VI), abgetrennt und durch Vergleich mit auf anderem Wege dargestelltem 1-Methyl-cyclopenten-2-methylketon sicher identifiziert werden.

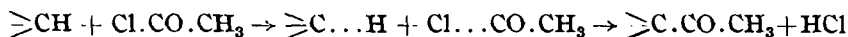
Das gesättigte Keton VII hat zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, kann also in zwei Racemformen existieren. Die stabile (*trans*-?) Form liegt in dem aus der Reaktionsmischung isolierten Keton VII vor. Die labile (*cis*-?) Form entsteht bei der katalytischen Hydrierung des Ketons VI. Sie geht bei der Einwirkung von wasser-freiem AlCl_3 , sowie bei der Destillation ihres Semicarbazons mit wäßriger Oxalsäure-Lösung in die stabile Form über.

Als Nebenprodukte bei der Einwirkung von AlCl_3 und Acetylchlorid auf Cyclohexan entstehen ferner neben hoch siedenden neutralen Produkten, die u. a. die von Nenitzescu und Jonescu erwähnten Substanzen enthalten, noch teilweise ziemlich niedrig siedende, chlorhaltige Produkte; das vermutete 2-Chlor-1-methyl-cyclopentan könnte aber nicht rein erhalten werden. Ferner wurde ein Polyketon $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ von nicht genau erkannter Konstitution und α, α -Diacetessigsäure-äthylester isoliert. Beide Carbonylverbindungen dürften sich von intermediär bei Einwirkung von AlCl_3 auf Acetylchlorid gebildetem α, α -Diacetessigsäure-chlorid⁴⁾ ableiten. Die Bildung eines Äthylesters weist auf eine Hydrierung von Acetylchlorid zu Äthylalkohol hin. Die Möglichkeit einer Reduktion von Säure-chlorid zu Aldehyd geht aus den Beobachtungen von Nenitzescu und Jonescu⁵⁾ hervor. Über Reduktion von Aldehyden zu Alkoholen bei Friedel-Craftsschen Reaktionen wird demnächst berichtet.

H. Hopf, wie auch Nenitzescu und Mitarbeiter⁶⁾ kamen auf Grund des Befundes, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe die Friedel-Craftssche Reaktion genau so wie ungesättigte eingehen, zu der Ansicht, daß als Zwischenstufe nicht eine Addition im Sinne der Wielandschen⁷⁾ Formulierung:



sondern eine Lockerung einzelner Wasserstoffatome nach:



bei dieser Reaktion, und zwar generell, anzunehmen ist. Das Auftreten von halogen-haltigen, sowie ungesättigten neben gesättigten Substanzen, wie auch besonders die Ringverengung deuten aber daraufhin, daß hier kompliziertere Reaktionen vorliegen, bei denen Hydrierungen und Dehydrierungen eine wesentliche Rolle spielen. Da sich beide Racemformen des gesättigten Ketons VII unter den angewendeten Reaktions-Bedingungen nicht zu dem ungesättigten Keton VI mittels AlCl_3 dehydrieren lassen, ist nicht das gesättigte Keton VII, sondern wahrscheinlicher das ungesättigte

⁴⁾ vergl. Combes, Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 204, 255 [1888]; G. Gustavson, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 109 [1888].

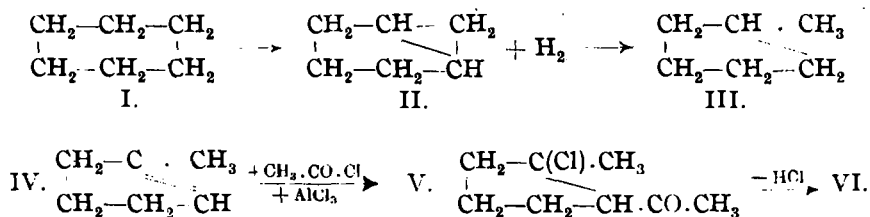
⁵⁾ l. c., S. 209. — Bei Einwirkung von AlCl_3 und Benzoylchlorid auf Cyclohexan wurden 18,5% des Benzoylchlorids zu Benzaldehyd reduziert.

⁶⁾ vergl. bes. C. Nenitzescu, D. A. Isăcescu u. C. N. Jonescu, A. **491**, 210, 214 [1931].

⁷⁾ H. Wieland u. L. Bettag, B. **55**, 2246 [1922].

Keton VI resp. eine sich von ihm ableitende Verbindung als Primärprodukt anzunehmen.

Eine zwangslose Erklärung für die von verschiedenen Autoren aufgefundene Umlagerung von Cyclohexan (I) resp. seinen Derivaten in Methylcyclopentan (III), sowie für die von Nenitzescu und mir bei Einwirkung von AlCl_3 und Acetylchlorid auf Cyclohexan festgestellte Bildung von gesättigten und ungesättigten Derivaten des Methylcyclopentans nebeneinander gibt folgender Reaktions-Mechanismus, der als Zwischenprodukt das von N. Zelinsky und M. Ouchakoff⁸⁾ auf anderem Wege dargestellte Bicyclo-[0.1.3]-hexan (II), den Grundkörper der Thujon-Sabinen-Reihe, annimmt:



Durch ähnliche Isomerisierung, wie sie beim Thujon und Sabinen beobachtet ist, würde aus II Methylcyclopenten (IV) entstehen, das bei normaler Friedel-Craftsscher Reaktion im Sinne der Wielandschen Formulierung das Chlor-keton V liefert. Dieses geht durch HCl-Abspaltung in das ungesättigte Keton VI, dieses durch Hydrierung in das gesättigte Keton VII über. Die Bildung von Di-[methylcyclopentyl], sowie der entsprechenden ungesättigten Verbindung läßt sich durch Kondensation von IV unter sich resp. von IV mit Chlor-methylcyclopentan und folgende Hydrierung der Primärprodukte erklären. Untersuchungen über das Verhalten derartiger bicyclischer Systeme bei Friedel-Craftsschen Reaktionen sind in Angriff genommen worden.

Ob auch für die Versuche von H. Hopf mit aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen, von J. von Braun⁹⁾ mit fettaromatischen Verbindungen, sowie für den Krackprozeß intermediär Bildung von ungesättigten Verbindungen anzunehmen ist, sei vorläufig dahingestellt. Das bisherige Material erscheint für eine gegenteilige Annahme nicht ausreichend.

Beschreibung der Versuche.

Unisetzung von Cyclohexan mit Acetylchlorid und wasser-freiem Aluminiumchlorid.

I. Zu der auf $+10^\circ$ abgekühlten Mischung von 1250 ccm Cyclohexan und 625 g fein gepulvertem AlCl_3 werden ohne weitere äußere Kühlung 400 g Acetylchlorid innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Umrühren getropft. Ohne wesentliche Erwärmung setzt fast sofort erhebliche Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stdn. ist bereits das Aluminiumchlorid unter Bildung einer flüssigen, bräunlichen Schicht zum großen Teil umgesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Mischung nach

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 484—487; C. **1924**, II 835.

⁹⁾ vergl. B. **45**, 1267 [1912], **60**, 2557 [1927], **64**, 2869 [1931].

weiterem 16-stdg. Aufbewahren bei 22° noch 5 Stdn. bei 28° gehalten. Obere wie untere Schichten der Reaktionsmischung werden dann für sich mit Eis unter Zusatz von Salzsäure zersetzt. Die erhaltenen Ölschichten werden vereinigt und erschöpfend mit eiskalter 7-proz. Kalilauge ausgeschüttelt.

Aus der tiefroten alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern ein braun-gefärbtes Öl aus (23 g), das durch Destillation in zwei Fraktionen getrennt wird.

1) Sdp.₁₇ 104—105° α, α -Diacetessigsäure-äthylester¹⁰⁾ (für $C_8H_{12}O_4$ ber. C 55.78, H 7.03; gef. C 55.80, H 7.21). Ausbeute 3.5 g. Farbloses Öl, in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung.

2) Sdp.₁₃ 136—137° (ber. für $C_{14}H_{20}O_3$ C 71.14, H 8.54; gef. C 71.31, H 8.27). Gelbes Öl, das sich beim Stehen braun verfärbt und in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid Rotfärbung gibt. Ausbeute 14 g.

Aus den neutralen Anteilen werden die niedrig siedenden Bestandteile (bis 160°) unter normalem Druck abdestilliert. Die Fraktionen 70—79° (gering), sowie 79—83° sind gesättigt, die von 122—135° siedenden Anteile (3 g) sind besonders stark chlor-haltig.

Die höher siedenden, gleichfalls chlor-haltigen Anteile werden mit Chinolin auf 180° erwärmt und nach dem Entfernen des Chinolins durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure zuerst im Vakuum, dann 2-mal unter gewöhnlichem Druck fraktioniert destilliert. Erhaltene Fraktionen: 1) 160—180°... 57 g, 2) bis 190°... 46 g, 3) bis 195°... 23 g, 4) bis 250°... 13 g. Sie werden durch Umsetzung mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat in verd. Alkohol in die Semicarbazone übergeführt. Von den höher siedenden Anteilen (ca. 90 g) wurden keine kristallisierten Semicarbazone erhalten.

II. Mengenverhältnisse wie bei Ansatz I unter der Abänderung, daß das Acetylchlorid zu der auf —18° abgekühlten Mischung getropft wurde. Es setzt nur geringe Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, die auch nicht wesentlich zunimmt, wenn die Mischung anschließend auf 20—22° gehalten wird. Ebenso tritt jetzt selbst nach 6-tägigem Aufbewahren bei dieser Temperatur nicht Bildung von 2 flüssigen Schichten ein. Deshalb wurde nach dieser Zeit 8 Stdn. bei 28° gehalten, wobei unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung bald Verflüssigung der unteren Schicht einsetzte. Dann wie zuvor aufgearbeitet. In der alkalischen Schicht nahezu die gleichen Mengen an Diacetessigester und dem zweiten Polyketon. Die chlor-haltige, niedrig siedende Fraktion etwas größer, besonders ist der Chlorgehalt der höheren Fraktionen erheblicher.

Bei gleicher Aufarbeitung erhaltene Fraktionen: 1) 160—180° .. 73 g, 2) bis 190° .. 18 g, 3) bis 195° .. 11 g, 4) bis 205° .. 5 g. Ferner ca. 130 g höher siedende Anteile.

Die einzelnen Semicarbazon-Fractionen wurden mit Essigester ausgekocht, bis die ungelösten Anteile bei 214—216° schmolzen. Die gelösten Anteile wurden dann fraktioniert aus Methylalkohol umkristallisiert, wobei weitere Anteile des unrein bei 214—216° schmelzenden Semicarbazons abgetrennt werden konnten. Die einzelnen, aus Methylalkohol erhaltenen Fraktionen (Schmp. 158—160°) waren identisch, gaben untereinander keine, mit dem Semicarbazonen des Hexahydro-acetophenons und Tetrahydro-acetophenons erhebliche Schmelzpunkts-Depressionen. Der Gehalt an dem das schwerlösliche Semicarbazon bildenden Keton war in Versuch I größer.

¹⁰⁾ Nach L. Claisen u. W. Zedel, A. 277, 172 [1893]: Sdp.₁₆ 103—104°.

Stabiles 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (VII): Dargestellt durch Destillation des leicht löslichen Semicarbazons mit 20-proz. wäßriger Oxalsäure-Lösung. Farbloses, campher- und menthol-ähnlich riechendes Öl; Sdp.₇₆₃ 168°, Sdp.₁₅ 55.5–56°.

Beim Eintragen von 5 g (ca. 1 Mol.) AlCl_3 in eine Lösung von 4 g Keton in 10 ccm Cyclohexan geht das Aluminiumchlorid schnell unter Schichtung der Mischung in Lösung. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei 28° wird die untere Schicht mit Eis zersetzt. Bei der Destillation des dabei abgeschiedenen, getrockneten Öles gehen ca. 3 g Ausgangsmaterial ohne Nachlauf bei 167 bis 168° über.

Semicarbazon: Dargestellt aus gereinigtem Keton. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester farblose Blättchen vom Schmp. 162.5–163°. Nach Nenitzescu und Jonescu¹¹⁾: Schmp. 158°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 58.96, H 9.36, N 22.94. Gef. C 58.86, H 9.41, N 23.05.

p-Nitrophenyl-hydrizon: Durch Eintropfen des Ketons in eine 40° warme Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin in wenig 50-proz. Essigsäure. Aus Methylalkohol orangefarbene Prismen. Schmp. 102.5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.21.

1-Methyl-2-acetyl- $\Delta^{1,2}$ -cyclopenten: Dargestellt durch Destillation des schwerlöslichen Semicarbazons mit wäßriger 20-proz. Oxalsäure-Lösung. Farbloses Öl von an Aceton und Menthol erinnerndem Geruch; Sdp.₇₄₄ 185°, Sdp._{14.5} 71.5°.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 77.36, H 9.75. Gef. C 77.30, H 9.91.

Semicarbazon: Äußerst schwer löslich in Alkohol, Methanol, Essigester, Dioxan. Aus Alkohol farblose Krystalldrüsen vom Schmp. 221°. Keine Depression mit dem Semicarbazon des nach T. R. Marshall und W. H. Perkin¹²⁾ dargestellten 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentens.

Oxim: Aus Ligroin Schmp. 85–85.5°. Keine Schmelzpunkts-Depression mit dem Oxim des nach obigen Autoren dargestellten Ketons.

p-Nitrophenyl-hydrizon: Aus Alkohol rote Prismen vom Schmp. 162°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.35.

Labiles 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan: 12.4 g Methyl-acetyl-cyclopentan in 50 ccm Methanol werden mit Palladium-Kohle als Katalysator (6 ccm einer 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei die theoretische Wasserstoff-Menge in 14 Min. aufgenommen wird. Die vom Katalysator abfiltrierte klare Lösung wird mit etwas überschüssigem Semicarbazid-Chlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumacetat versetzt. Das nach kurzem Stehen abgesaugte Semicarbazon krystallisiert aus Essigester in schmalen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 161.5–162.5°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 58.96, H 9.36, N 22.94. Gef. C 58.90, H 9.51, N 23.12.

In Mischung mit den Semicarbazon der stabilen Form Schmp. 149° nach vorherigem Sintern.

Das Semicarbazon wurde mit 20-proz. Oxalsäure-Lösung destilliert und das übergegangene Keton in das Semicarbazon resp. *p*-Nitrophenyl-hydrizon umgesetzt. Beide Derivate gaben mit den entsprechenden des stabilen Ketons

¹¹⁾ I. c., S. 207.

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London 57, 242–245 [1890].

keine Schmelzpunkts-Depression. Das Semicarbazon schmolz, mit dem Ausgangsmaterial gemischt, bei 149° nach vorherigem Sintern.

In einem anderen Versuche wurde die mit Natriumcarbonat getrocknete Reduktionslösung im Vakuum vom Methanol befreit. Der in Cyclohexan gelöste Rückstand wurde mit etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge AlCl_3 versetzt, wobei dieses schnell unter Schichtung in Lösung ging. Nach 5-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde die untere Schicht mit Eis zersetzt und das abgeschiedene Öl mit Semicarbazid umgesetzt. Es resultierte das Semicarbazon der stabilen Form.

1 - [*p* - Nitro - phenyl] - 3.5 - dimethyl - pyrazol - 4 - carbon-säure-äthylester: 1.7 g α, α -Diacetessigester (vergl. weiter oben) werden in eine 40° warme Lösung von 1.7 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 10 ccm 50-proz. Essigsäure getropft. Es fällt fast sofort ein orangefarbenes, bald krystallin erstarrendes Öl aus. Aus Essigester wollige, strohfarbene Nadeln vom Schmp. 149.5–150°.

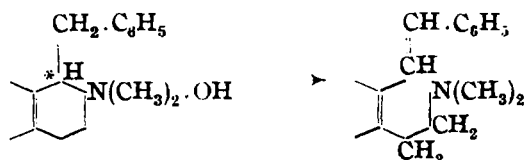
$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 58.10, H 5.23, N 14.53. Gef. C 58.29, H 5.15, N 14.72.

93. Alfredo C. Santos: Über die Alkaloide von *Phaeanthus ebracteolatus* (Presl) Merrill, II. Mitteil.¹⁾: Zur Kenntnis des Phaeanthins.

[Aus d. School of Pharmacy d. University of the Philippines, Manila.]
(Eingegangen am 3. Februar 1932.)

In einer vorausgegangenen Arbeit¹⁾ habe ich dem Phaeanthin die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6$ oder $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_6$ zuerteilt. Von den sechs Sauerstoffatomen konnten durch Zeisel-Bestimmung drei als Methoxyle festgelegt werden. Da keine Hydroxyl- oder Carbonyl- bzw. Lacton- oder Dioxymethylengruppe nachgewiesen werden konnte, wurde angenommen, daß die übrigen drei Sauerstoffatome äther-artig gebunden sind. Beide Stickstoffatome sind tertiär und monocyclisch gebunden. Wegen der leichten Aufspaltung der beiden heterocyclischen Ringsysteme mit Essigsäure-anhydrid und Chlorkohlensäure-ester und des glatt verlaufenden Hofmannschen Abbaues durfte ein Tetrahydro-isochinolin-System angenommen werden.

In dieser Mitteilung wird über das Ergebnis des oxydativen Abbaues berichtet. Verwendet wurde hierfür die optisch inaktive Methinbase A vom Schmp. 173°, deren Entstehung aus der quartären Base man sich folgendermaßen denken kann.



* Asymmetrisches C-Atom.

¹⁾ I. Mitteil.: Rev. Fil. Med. Farm. 22, 243 [1931].