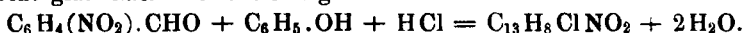


299. Th. Zincke und K. Siebert: Ueber die Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf Phenole bei Gegenwart von Salzsäure.

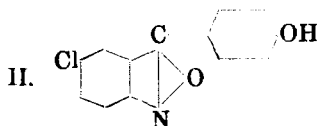
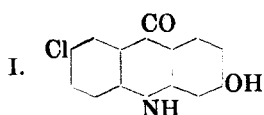
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. Mai 1906.)

o-Nitrobenzaldehyd reagiert bei Gegenwart von Salzsäure mit einwerthigen Phenolen — Phenol oder *p*-Kresol — in derselben Weise wie mit Dimethylanilin¹⁾. Die Reaction verläuft recht glatt nach der Gleichung:

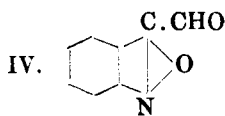
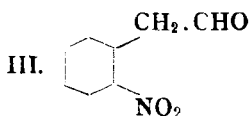


Die entstehenden alkalilöslichen Verbindungen gehören jedenfalls derselben Reihe an, wie das mit dem tertiären Amin erhaltene Derivat; es sind entweder Acridon- oder Anthranil-Derivate, entsprechend den Formeln:



Wie bei dem Dimethylanilinderivat, so geben wir auch hier der zweiten Formel den Vorzug und denken uns die Reaction in derselben Weise verlaufend, wie bei der Bildung dieses Derivats (vergl. diese Berichte 38, 4116 [1905]). Den früher benutzten Namen »Anthranilinderivat« möchten wir aber fallen lassen und die Verbindung im Hinblick auf eine ältere Publication von Schillinger und Wleügel²⁾ als Anthroxanderivat bezeichnen.

Aus *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd (III) haben Schillinger und Wleügel eine Verbindung dargestellt, welche sie als Anthroxanaldehyd (IV) bezeichnen; sie enthält dieselbe Atomgruppierung, wie wir sie für die Condensationsproducte aus *o*-Nitrobenzaldehyd annehmen



Der Uebergang des *o*-Nitrophenylacetaldehyds in den Anthroxanaldehyd, der unter Austritt von Wasser erfolgt, kann recht gut verglichen werden mit der Bildung der Condensationsproducte aus einem hypothetischen Zwischenproduct (diese Berichte 38, 4118 [1905]).

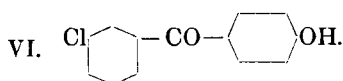
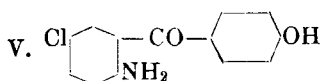
Guyot und Haller³⁾, welche das Condensationsproduct aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Phenol dargestellt haben, sind dagegen

¹⁾ Diese Berichte 38, 4116 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 16, 2222 [1883].

³⁾ Bull. soc. chim. [3] 31, 350 [1904].

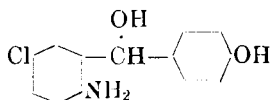
der Ansicht, dass hier Acridonderivate (I) vorliegen. Die leichte Aufspaltung unter Bildung eines Amidoderivats glauben sie auf das Vorhandensein des Chloratoms und der Hydroxylgruppe zurückführen zu können. Dieselbe leichte Aufspaltung zeigt aber auch das Dimethylanilinderivat. Die Gruppe $N(CH_3)_2$ müsste also in ähnlicher Weise wirken wie die Hydroxylgruppe. Auch die Fluorescenz der Phenolverbindung spricht nach Guyot und Haller dafür, dass es sich um Acridonderivate handelt. Bei dem Dimethylanilinderivat haben Zincke und Prenntzell bereits auf diese Eigenschaft hingewiesen¹⁾; bei dem Phenolderivat tritt sie nicht ohne weiteres hervor: die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt nicht, wohl aber in intensiver Weise, wie Guyot und Haller gefunden haben, sobald etwas Alkali zugefügt wird. Unter den gleichen Bedingungen zeigt aber die *p*-Kresolverbindung keine Fluorescenz.

Was im allgemeinen das Verhalten des gelbgefärbten Phenolderivats (II) angeht, so lässt es sich durch Zinn und Salzsäure leicht in eine gut charakterisirte, fast farblose Amidoverbindung (V) überführen, welche diazotirt werden kann; doch geht das Diazosalz keine brauchbaren Reactionen ein. Mit Hülfe von Aethylnitrit gelingt aber die Eliminirung der Amidgruppe; man erhält die Verbindung VI.



Diese lässt sich mit Natriumamalgam in die entsprechende Benzhydrolverbindung überführen, giebt ihr Chlor aber nicht ab; auch die Anwendung anderer Reductionsmittel war erfolglos, und so haben wir weder das Oxybenzophenon noch das Oxydiphenylmethan aus unserem Condensationsproduct darstellen können.

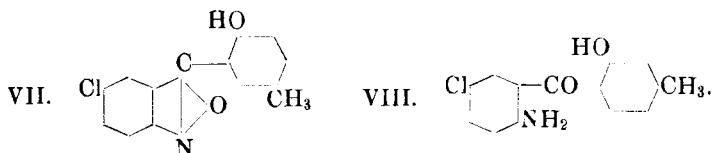
Mit Hülfe von Jodwasserstoff und rothem Phosphor lässt sich auch die ursprüngliche Verbindung (II) reduciren, doch wird das Chloratom dabei nicht eliminirt. Das Product hatte schlechte Eigenschaften, gab aber eine gute Acetylverbindung, deren Chlorgehalt dafür spricht, dass eine Verbindung:



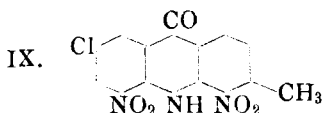
sich gebildet hat.

¹⁾ Diese Berichte 38, 4116 [1905].

Das *p*-Kresolderivat (VII) ist hellgelb gefärbt, giebt aber mit Zinn und Salzsäure eine Amidoverbindung (VIII), welche im Gegensatz zu dem Phenolderivat (V) intensiv gelb ist.



Die Amidogruppe hat sich hier nicht entfernen lassen; mit Aethylnitrit entsteht ein stickstoffhaltiger Körper, augenscheinlich ein Gemenge, welches durch Salpetersäure in ein gut charakterisiertes, sehr beständiges Nitroproduct übergeht, das auch direct aus der Amidoverbindung mit Salpetersäure erhalten werden kann. Wir fassen es als ein Acridonderivat auf und geben ihm die Formel:



Die Bildung eines Acridonderivates aus der Amidoverbindung (VIII) ist leicht verständlich: es handelt sich um einfache Condensation unter Austritt von Wasser; es ist uns aber nicht gelungen, mit Hülfe der verschiedenen Condensationsmittel die Umwandlung des Amidoderivates in ein Acridon zu erreichen. Hiernach zu urtheilen, geht die Nitration der Condensation voraus; erst die Nitroverbindung spaltet leicht Wasser ab. Die Stellung der Nitrogruppen hat nicht direct bestimmt werden können, die angenommene erscheint aber als die wahrscheinlichste, wenn zunächst Nitrirung eintritt.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzaldehyd und Phenol.

Verbindung $\text{ClC}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{C} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \end{smallmatrix}$ (vergl. Formel II, S. 1930).

o-Nitrobenzaldehyd wird in 8 Theilen Eisessig gelöst, die berechnete Menge Phenol (1 Mol.) zugefügt und in die Mischung unter gutem Abkühlen mit Eis Salzsäuregas eingeleitet. Wird kein Gas mehr aufgenommen, so verschliesst man die Flasche und lässt die dunkelroth gewordene Flüssigkeit einige Stunden an einem mässig warmen Ort stehen; es tritt Erwärmung ein, und beim Erkalten scheiden sich gelbe Kryställchen in reichlicher Menge aus, die abgesaugt und auf Thon getrocknet werden. Aus der Lauge lässt sich durch Zusatz von Wasser noch ein weiteres Quantum ausfällen. Aus 10 g Aldehyd wurden so 12–13 g Condensationsproduct gewonnen. Die gleichen

Resultate wurden erhalten als ein Ueberschuss von Phenol (bis zu 2 Mol.) angewendet wurde. An Stelle von Eisessig kann als Lösungsmittel auch Methyl- und Aethyl-Alkohol angewendet werden. Die Erscheinungen sind die gleichen.

Sehr gute Erfolge wurden auch mit Phosphoroxychlorid als Condensationsmittel erzielt.

Auf 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 3.1 g Phenol, gelöst in 40 g Eisessig, kam 1 ccm des Chlorids in Anwendung, die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit roth und erstarrte dann zu einem Brei gelber Nadeln.

Zur Reinigung wird das Rohproduct in verdünntem Alkali gelöst, etwa der zehnte Theil wieder ausgefällt, abfiltrirt, die Flüssigkeit angesäuert und das sich jetzt Ausscheidende aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Die erste Fällung enthält die in geringer Menge vorhandenen Nebenproducte, welche sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen liessen.

Die Verbindung krystallisirt in schönen, gelben Nadelchen vom Schmp. 241° ; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie ohne Zersetzung. In Alkohol und Eisessig ist sie ziemlich leicht löslich, viel schwieriger in Aether und Benzol, in Benzin fast unlöslich. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von Alkali starke Fluorescenz (Guyot und Haller), ganz ähnlich wie das Dimethylanilinderivat; die Fluorescenz tritt auch auf Zusatz von Ammoniak ein. Natronlauge löst die Verbindung sehr leicht mit orangegelber Farbe; bei Gegenwart von etwas Alkali löst sich das Salz ohne Zersetzung in Wasser, sonst tritt hydrolytische Spaltung ein. Mit Soda geht die Verbindung erst in der Hitze in Lösung, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil wieder ab.

0.2222 g Sbst.: 0.5178 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.2214 g Sbst.: 0.5154 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.2040 g Sbst.: 0.1188 AgCl. — 0.2056 g Sbst.: 10.4 ccm N (15° , 752.5 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ClNO}_2$. Ber. C 63.53, H 3.23, Cl 14.44, N 5.72.
Gef. » 63.56, 63.49, » 3.11, 3.40, • 14.40, » 5.93,

Zinn und Salzsäure führen die Verbindung in das unten beschriebene Benzophenonderivat über; Jodwasserstoff und Phosphor wirken bei $150-160^{\circ}$ in ähnlicher Weise, doch entsteht hier augenscheinlich ein Benzhydrollderivat (vergl. die Einleitung).

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, breite Nadeln vom Schmp. 171° ; in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich.

0.2656 g Sbst.: 0.1344 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClNO}_3$. Ber. Cl 12.33. Gef. Cl 12.51.

2-Amido-5-chlor-10-oxy-benzophenon. (Formel V, S. 1931.)

Das Condensationsproduct wird in Alkohol oder Eisessig gelöst, Zinn im Ueberschuss zugesetzt, zum Sieden erhitzt und so lange in kleinen Mengen

concentrirte Salzsäure zugefügt, bis die anfangs gelbe Farbe der Lösung in roth umschlägt. Man hört mit dem Erhitzen auf, sobald eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser klar bleibt, verdünnt dann ausreichend, giesst vom Zinn ab und fällt mit Schwefelwasserstoff aus. Das Filtrat wird eingedampft, die Base mit Ammoniak ausgefällt und durch Lösen in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von Wasser gereinigt.

Die Amidoverbindung bildet fast farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 174°; in Alkohol ist sie leicht löslich, ebenso in Eisessig mit röthlicher Farbe; in Wasser, auch in heissem, löst sie sich schwer, leicht dagegen mit gelber Farbe in Alkali.

Das Nitrat und das Sulfat sind bei Gegenwart von etwas freier Säure leicht löslich. Das Chlorhydrat ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich; es bildet gelbliche Nadeln, beim Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich.

0.1800 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 0.1154 g AgCl. — 0.1922 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 746 mm).

C₁₃H₁₀ClNO₂. Ber. C 63.02, H 4.07, Cl 14.32, N 5.67.

Gef. » 63.18, » 4.32, » 14.40, » 6.19.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Acetat dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Weisse, dicke Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 140°, leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol und in Eisessig, schwieriger in Benzol, unlöslich in Alkali.

0.2026 g Sbst.: 0.4556 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₁₇H₁₄ClNO₄. Ber. C 61.52, H 4.25.

Gef. » 61.33, » 4.42.

Salpetersäure (1.5 spec. Gew.) führt Nitrirung der Amidoverbindung herbei; anscheinend treten zwei Nitrogruppen ein, doch hat die Verbindung nicht in reinem Zustand erhalten werden können; sie ist leicht zersetzlich und liess sich nicht umkrystallisiren.

Einwirkung von salpetriger Säure. Die Amidoverbindung lässt sich in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung leicht diazotiren; die Diazosalze geben mit β-Naphtol einen rothen Farbstoff, zeigen aber sonst sehr schlechte Eigenschaften. Beim Erhitzen der schwefelsauren Diazolösung schied sich unter Stickgasentwicklung ein dunkler Körper aus, der zwar alkalilöslich war, sich aber in keiner Weise reinigen liess.

Mit Zinnchlorür lässt sich das Diazochlorid reduciren; man erhält einen gelben Niederschlag, der nach dem Abfiltriren bald verharzt. Nur die Einwirkung von Brom hat zu einem gut charakterisirten Körper geführt; versetzt man die salzsaure Diazolösung mit Brom, in Bromkalium gelöst, so scheidet sich ein gelbes, ganz beständiges Perbromid aus. Wird dieses mit Alkohol gekocht, so tritt Zersetzung ein, und man erhält einen in röthlichen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 198°. Wie die Analysen zeigten, liegt

aber kein einfaches Bromid vor; es sind im ganzen drei Bromatome eingetreten und die Verbindung entspricht der Formel $C_{13}H_6ClBr_3O_2$.

0.1954 g Sbst.: 0.2394 g CO_2 , 0.0248 g H_2O . — 0.2180 g Sbst.: 0.3217 g Halogensilber, daraus 0.2620 g AgCl.

$C_{13}H_6ClBr_3O$. Ber. C 33.24, Cl 7.55, Br 51.11.

Gef. » 33.41, » 7.89, » 49.21.

5-Chlor-10-oxy-benzophenon. (Formel VI, S. 1931.)

Man löst die Amidoverbindung in Alkohol, setzt Aethylnitrit im Ueberschuss zu, kocht am Rückflusskühler, bis die Stickgasentwicklung aufgehört hat, und fällt unter Zusatz von etwas Salzsäure das Reactionsproduct mit Wasser aus. Man erhält ein rothes, harziges Product, welches durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Füllen mit Wasser gereinigt werden kann; die ersten Fällungen enthalten die harzigen Beimengungen. Zur weiteren Reinigung wird aus heisser, verdünnter Essigsäure (30-proc.) unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in weissen Nadelchen vom Schmp. 161° ; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, weniger in Benzol. Alkali löst sie ohne Veränderung.

0.1050 g Sbst.: 0.2588 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 0.0754 g AgCl.

$C_{13}H_9ClO_2$. Ber. C 67.10, H 3.90, Cl 15.25.

Gef. » 67.22, » 4.11, » 15.04.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Acetat dargestellt und aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 108° ; leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

0.1382 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0524 g H_2O .

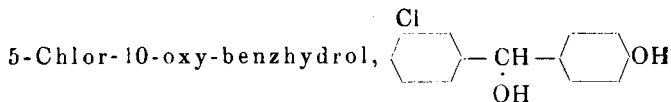
$C_{15}H_{11}ClO_3$. Ber. C 65.59, H 4.04.

Gef. » 65.80, » 4.24.

Verhalten bei der Reduction. Die Ueberführung der Verbindung $C_{13}H_9ClO_2$ in den Stammkohlenwasserstoff ist nicht gelungen, ebenso wenig eine Verdrängung des Chlors durch Wasserstoff, möglich war nur die Umwandlung der CO-Gruppe in CH.OH.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff — mit und ohne rothen Phosphor und bei verschiedenen Temperaturen — wurden braune Oele erhalten, aus welchen sich keine gut charakterisirte Verbindung abscheiden liess.

Natrium und Natriumamalgam wirkten in alkoholischer Lösung ein, die entstandenen Verbindungen waren chlorhaltig; glatter verläuft die Einwirkung des Amalgams in schwach alkalischer Lösung; es entsteht:



Man löst die Verbindung $C_{13}H_9ClO_2$ in verdünntem Alkali und setzt nach und nach Natriumamalgam im grossen Ueberschuss hinzu; von Zeit zu Zeit wird das entstandene Alkali durch verdünnte Schwefelsäure zum Theil abgestumpft. Die Reaction nimmt längere Zeit in Anspruch, zuletzt wird noch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, dann mit Salzsäure ausgefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in schönen, weissen Nadeln vom Schmp 125° ; sie ist in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem.

0.1244 g Subst.: 0.3018 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .

$C_{13}H_{11}ClO_2$. Ber. C 66.52, H 4.72.

Gef. » 66.18, » 5.07.

o-Nitrobenzaldehyd und *p*-Kresol.

Verbindung $ClC_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \end{smallmatrix} = C_6H_3(CH_3).OH$ (vgl. Formel VII, S. 1932).

Man verfährt wie bei der Darstellung des Phenolderivates; die Condensation erfolgt sehr rasch. Schon nach kurzem Stehen erstarrt die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Die Verbindung bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 210° ; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie ziemlich leicht löslich, namentlich in der Wärme. Benzin löst sie schwieriger. Die Alkalisalze scheiden sich aus der heissen, alkalischen Lösung in orangegelben, glänzenden Blättchen aus; durch Wasser werden sie sofort zersetzt. In Soda ist die Verbindung auch in der Hitze nur wenig löslich; beim Erkalten scheidet sich das Gelöste wieder vollständig ab.

0.2072 g Subst.: 0.4940 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.2196 g Subst.: 0.1186 g AgCl. — 0.3990 g Subst.: 18.8 ccm N (10° , 752 mm).

$C_{14}H_{10}ClNO_2$. Ber. C 64.73, H 3.88, N 5.41.

Gef. » 65.02, » 3.94, » 5.62.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 135° , in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0.2420 g Subst.: 0.5616 g CO_2 , 0.0906 g H_2O .

$C_{16}H_{12}ClNO_3$. Ber. C 63.68, H 4.01.

Gef. » 63.29, » 4.19.

2-Amido-5-chlor-8-oxy-10-methyl-benzophenon
(Formel VIII, S. 1932).

Die Reduction wird in derselben Weise durchgeführt wie bei dem Phenolderivat und die freie Base ebenso gereinigt.

Die Amidoverbindung krystallisirt in schönen, gelben Nadelchen vom Schmp. 115°; in Alkohol, Eisessig, Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Benzin. Alkali löst mit gelber Farbe.

Das Natriumsalz krystallisirt aus verdünnter Natronlauge in goldglänzenden Blättchen. Die Salze mit Säuren sind wenig beständig. Das salzsaure Salz, in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet fast farblose Nadeln; durch Wasser oder Alkohol wird es zersetzt.

0.1266 g Sbst.: 0.2966 g CO₂, 0.6552 g H₂O. — 0.2242 g Sbst.: 0.1234 g AgCl. — 0.2214 g Sbst.: 10.2 ccm N (11°, 754 mm).

C₁₄H₁₂ClNO₂. Ber. C 64.24, H 4.62, Cl 13.55, N 5.36.

Gef. » 63.90, » 4.87, » 13.61, » 5.48.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Acetat dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 151°; in Alkohol und Eisessig leicht löslich.

0.1604 g Sbst.: 0.3708 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

C₁₈H₁₂ClNO₄. Ber. C 62.51, H 4.66.

Gef. » 63.05, » 5.11.

Einwirkung von Aethylnitrit. Lässt man die Einwirkung in derselben Weise vor sich gehen, wie bei dem Phenolderivat, so erhält man harzige Producte, aus welchen keine gut charakterisirte Verbindung abzuscheiden ist. Wird aber die alkoholische Lösung der Amidoverbindung nur kurze Zeit mit Aethylnitrit erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer löslicher, gelber, krystallinischer Körper aus, der aus verdünntem Aceton in rhombischen Krystallen vom Schmp. 193° krystallisirt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) geht der Körper in das gleich zu beschreibende Acridonderivat über. Die Analyse hat Zahlen ergeben, welche dafür sprechen, dass in den rhombischen Krystallen noch ein Gemenge vorliegt (vergl. die Einleitung).

Dinitrochlormethylacridon. (Formel IX, S. 1932).

Die in Betracht kommende Reaction ist in der Einleitung besprochen worden, wo auch erwähnt wurde, dass durch die gewöhnlichen Condensationsmittel kein Acridonderivat aus der Amidoverbindung zu erhalten war.

Zur Darstellung der Verbindung wird das Amidoderivat vorsichtig mit Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) erwärmt; es tritt bald stürmische Reaction unter Entwicklung von Stickoxyden ein, und das Ganze erstarrt zu einem Brei gelber, glänzender Nadeln. Bei Darstellung grösserer Mengen kühlt man

ab, sobald die Reaction beginnt. Die Krystallnadeln werden abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 250° ; in Benzol ist sie ziemlich löslich, viel schwieriger in Alkohol und Eisessig. Von wässrigem Alkali wird sie nicht gelöst, wohl aber wenn Alkohol zugegen ist; es entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher sich das Alkalisalz in violetten Nadeln abscheidet. Durch Wasser wird das Salz sofort zerlegt.

0.1602 g Sbst.: 0.2978 g CO_2 , 0.0434 g H_2O . — 0.1638 g Sbst.: 0.0708 g AgCl . — 0.2060 g Sbst.: 22.6 ccm N (15° , 745 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_5$. Ber. C 50.36, H 2.42, Cl 10.63, N 12.63.

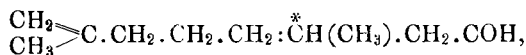
Gef. » 50.70, » 3.03, » 10.69, » 12.75.

Eine Ueberführung der Nitrogruppen in Amidogruppen ist nicht gelungen; Zinn und Salzsäure wirken unter den verschiedensten Bedingungen kaum ein, eben so wenig Natriumamalgam oder Zinkstaub. Jodwasserstoff mit rothem Phosphor führt Reduction herbei, und aus der farblosen Lösung liess sich mit Ammoniak ein weisser Körper ausfällen, der aber bald verharzte.

300. August Klages und R. Sautter: Ueber optisch active Benzolkohlenwasserstoffe. (III. Mittheilung).

(Eingegangen am 16. Mai 1906.)

In das asymmetrische Molekül des Citronellals:



lässt sich mittels Brombenzolmagnesium der Benzolkern einführen. Das entstehende fettaromatische Carbiuol kann durch geeignete Operationen in actives Dimethooctyl-benzol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verwandelt werden. Dabei ergeben sich interessante Einblicke in die Veränderungen, die das Rotationsvermögen der Substanzen erleidet. Für die Benzolkohlenwasserstoffe lässt sich daraus, einschliesslich der Erfahrungen aus unseren beiden ersten Mittheilungen¹⁾, Folgendes ableiten:

1. Die Einführung einer Doppelbindung in eine der Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms bewirkt starke Zunahme des Drehungsvermögens der Kohlenwasserstoffe.

¹⁾ Diese Berichte 37, 649 [1904]; 38, 2312 [1905].