

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.

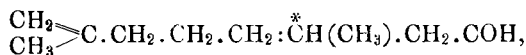
Gef. » 50.70, » 3.03, » 10.69, » 12.75.

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.

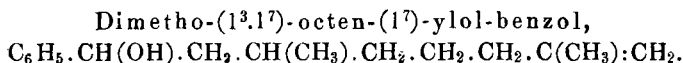
¹⁾ Diese Berichte 37, 649 [1904]; 38, 2312 [1905].

2. Der Einfluss einer Doppelbindung ist um so grösser, je näher sich diese Doppelbindung dem asymmetrischen Kohlenstoffatom befindet.

3. Sind zwei Doppelbindungen in verschiedenen Gruppen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms vorhanden, so addiren sich ihre Wirkungen, d. h. das Drehungsvermögen der Substanz nimmt zu. Die Einzelwerthe werden nach 2 sehr variabel sein.

4. Der Phenylrest übt auf das Drehungsvermögen eine spezifische Wirkung aus, die mit derjenigen der Carboxylgruppe und der der Halogene in Parallele zu setzen ist, die aber jedenfalls kleiner ist, als die einer Aethylenbindung alleingegenommen. Im Sinne von 2 muss der Grad der Beeinflussung nach der Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom variiren.

Genauere, etwa zahlenmässige Angaben lassen sich meines Erachtens nur für ganz bestimmte, einzelne Versuchsreihen angeben, weil das Drehungsvermögen durch die Art des Operirens und die Concentration der benutzten Reagentien oft nicht unerheblich beeinflusst wird.



Das Citronellal, das von Schimmel & Co. bezogen und durch die Bisulfitverbindung gereinigt war, ergab nach sorgfältigem Fractioniren folgende Werthe:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = +13.09^{\circ}; [\text{M}]_{\text{D}}^{15} = +20.18^{\circ}.$$

$$\left. \begin{array}{l} n_{\text{D}} = 1.4488 \\ d_4^{15} = 0.8580 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. Ber. 47.64.} \\ \text{Gef. 48.18.} \end{array}$$

Zu einer Grignard-Lösung, die aus 4.9 g Magnesium und 31.4 g Brombenzol bereitet war, wurden unter Kühlung 30.8 g Citronellal gefügt. Nach Beendigung der Reaction wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und die klare, ätherische Lösung mit Eis und Essigsäure zersetzt.

Nach einem Vorlauf, der grösstentheils aus Citronellal bestand, ging das reine Carbinol bei 174⁰ unter 9.5 mm Druck über. Es ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Ausbeute 25 g.

0.2049 g Subst.: 0.6195 g CO₂, 0.1920 g H₂O.

C₁₆H₂₄O. Ber. C 82.67, H 10.44.

Gef. » 82.46, » 10.50.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{15.5} = -1.56^{\circ}; [\text{M}]_{\text{D}}^{15.5} = -3.82^{\circ}.$$

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15.5} = 0.9469 \\ n_{\text{D}}^{15.5} = 1.5137 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Mol.-Refr. C}_{16}\text{H}_{24}\text{O} \text{ Ber. 73.34.} \\ \text{Gef. 73.80.} \end{array}$$

Zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Eis unter Ausschluss von Säuren, so erhält man Carbinole von höherem Drehungswinkel.

Dimetho-(1³.1⁷)-octadiën-(1¹.1⁷)-yl-benzol,



20 g des Carbinols wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach 24 Stunden wurde mit Eiswasser gewaschen und die getrocknete, ätherische Lösung im Vacuum von Aether befreit. Es hinterblieb ein Dichlorid der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$; ein Molekül Salzsäure hatte die Hydroxylgruppe verändert, ein zweites Molekül sich an die Doppelbindung in Δ^7 angelagert.

0.2068 g Sbst.: 0.2024 g AgCl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$. Ber. Cl 24.7. Gef. Cl 24.21.

(Benzol) $c = 2.0228$; $[\alpha]_D^{11.5} = -9.06^0$; $n_D^{11.5} = 1.5168$.

Durch fünfstündiges Erhitzen mit derselben Gewichtsmenge trockenem Pyridin wurden zwei Moleküle Salzsäure abgespalten. Es resultirt actives Dekadiënylbenzol, ein farb- und geruchloses, stark lichtbrechendes Oel vom Sdp. 152^0 bei 9.5 mm Druck. Ausbeute 17 g.

0.1938 g Sbst.: 0.6379 g CO_2 , 0.1808 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Ber. C 89.63, H 10.37.

Gef. » 89.77, » 10.46.

$d_4^{17} = 0.8947$ } M.-R. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ $\overline{15}$ Ber. 71.66.
 $n_D^{17} = 1.5276$ } Gef. 73.69.

$[\alpha]_D^{17} = -65.11^0$, $[\text{M}]_D^{17} = -139.48^0$ [1 dm-Rohr].

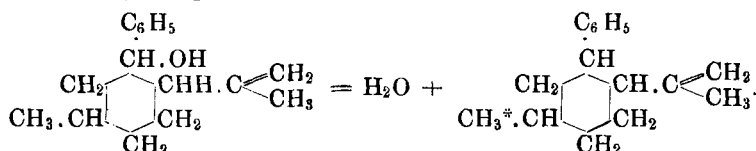
Dekadiënylbenzol addirt energisch Brom, während gleichzeitig, auch in der Kälte, Brom substituiert wird. Analysen des erhaltenen öligen Bromides ergaben nur Annäherungswerthe an das zu erwartende Tetrabromid $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Br}_4$.

Erhitzt man das Carbinol mit Oxalsäure, so entsteht ein vom Dekadiënylbenzol gänzlich verschiedener, aber mit diesem isomerer Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Farbloses, mässig dünnflüssiges Oel; Sdp. $139-140^0$ bei 10 mm. $[\alpha]_D = +17^0$.

$d_4^{15.7} = 0.9462$ } M.-R. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$ $\overline{14}$ Ber. 69.68. $\overline{15} = 71.46$.
 $n_D = 1.5802$ } Gef. 69.87.

Die Mol.-Refraction spricht für die Anwesenheit von vier Doppelbindungen, während das Dekadiënylbenzol deren fünf enthält. Der

Kohlenwasserstoff, der ein Derivat des Limonens ist, bildet sich durch Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:



Die Darstellung Homologer und Analoger ist in Angriff genommen.

Dimetho-(1³, 1⁷)-octen-(1⁷)-yl-benzol.

Der Kohlenwasserstoff gehört zur Gruppe der sog. $\Delta^{1,7}$ -Styrolene¹⁾. Beim Behandeln mit Natrium und Alkohol wird daher nur die in Δ^2 befindliche Doppelbindung reducirt. Der Kohlenwasserstoff wurde drei Mal mit Natrium und Alkohol reducirt, beim zweiten Mal blieben specifisches Gewicht, Brechungsexponent und Rotation constant.

15 g Dekadiänylbenzol wurden mit 15 g Natrium und 150 g absolutem Alkohol in der Siedehitze reducirt. Es resultirten 12 g eines Reductiionsproductes vom Sdp. 145—146° bei 9 mm Druck.

$$d_D^{11} = 0.8857, n_D^{11} = 1.5046, \alpha_D^{11} = -8^\circ 8', [\alpha]_D^{11} = -9.18^\circ.$$

Der Kohlenwasserstoff wurde nochmals mit 12 g Natrium reducirt. Sdp. 144—145° bei 9 mm Druck; Ausbeute 9.3 g.

$$d_D^{11} = 0.8853, n_D^{11} = 1.5034, \alpha_D^{11} = -6^\circ 29', [\alpha]_D^{11} = -7.32^\circ.$$

9.3 g des Kohlenwasserstoffs wurden nunmehr mit 20 g Natrium reducirt. Ausbeute 8 g; Sdp. 145—146° bei 9.5 mm Druck.

$$d_4^{11.5} = 0.8844 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Mol.-Ref. } \text{C}_{16}\text{H}_{24} \quad \text{Ber. } 71.76. \\ n_D = 1.5029 \quad \text{Gef. } 72.26. \end{array} \right\}$$

$$d_D^{11.5} = -6^\circ 25'; [\alpha]_D = -7.26^\circ, [M]_D^{11.5} = -15.69^\circ.$$

Da eine vierte Reduction keine Veränderung bewirkte, so lag das Endproduct der Reaction vor.

0.1895 g Subst.: 0.6183 g CO₂, 0.1908 g H₂O.

C₁₆H₂₄. Ber. C 88.79, H 11.21.

Gef. » 88.99, » 11.29.

Dimetho-(1³, 1⁷)-octyl-benzol.

Zur Reduction der letzten Doppelbindung wurden 7 g des Dekänylbenzols mit 12 g Jodwasserstoffsäure und 2 g rothem Phosphor auf 160° im Rohre erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, und die ätherische Lösung im Vacuum über Natrium rectificirt. Der active Dekylbenzol ging bei 140° unter

¹⁾ A. Klages, diese Berichte 37, 2301 [1904]; VI. Mittheilung über Styrole.

8.5 mm Druck als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Sdp. 275° i. D. Ausbeute 5 g.

Dass in der That ein vollständig gesättigter Kohlenwasserstoff vorlag, bewies seine Beständigkeit gegen Permanganat und gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung; letzteres wurde erst nach längerer Zeit bei Nichtkühlung, und dann unter deutlicher Abspaltung von Bromwasserstoff entfärbt.

0.1978 g Sbst.: 0.6371 g CO₂, 0.2118 g H₂O.

C₁₆H₂₆. Ber. C 87.97, H 12.03.
Gef. » 87.84, » 12.00.

$d_4^{10.5} = 0.8789$ } Mol.-Refr. C₁₆H₂₆ $\frac{1}{3}$. Ber. 72.96.
 $n_D = 1.4960$ } Gef. 72.54.

$[\alpha]_D^{10.5} = -1.82^0$; $[M]_D^{10.5} = -3.97^0$.

Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid bewirkte die Bildung einer Sulfosäure, die sich auf wenig Wasser als Oel abschied, mit viel Wasser aber eine klare Lösung bildete; die Letztere gab mit concentrirter Kochsalzlösung sofort einen voluminösen Niederschlag des Natriumsalzes, mit Kupfer- und Magnesium Sulfatlösungen aber keine Fällungen der entsprechenden Salze.

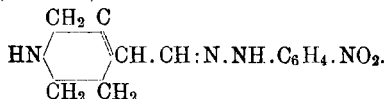
Hervorzuheben wäre: bei der Reduction der dem Benzolkern benachbarten Doppelbindung in Δ^1 sinkt die Rotation um 47.85°, bei der Aufhebung der räumlich weit entfernten Doppelbindung in Δ^7 dagegen nur um 5.44°.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen.

Jahrg. 38, Heft 18, S. 4609, 183 mm v. o.: Die Berichtigung: »Lies C₁₉H₁₆ statt C₁₉H₁₄« ist zu streichen.

Jahrg. 38, Heft 18, S. 4615, 65 mm v. o. muss die Formel lauten:



Jahrg. 39, Heft 4, S. 872, Anm. 2 muss Formel b lauten:

