

man zweckmässig als »partielle Racemie« bezeichnen kann¹⁾, d. h. es ist eine Verbindung zweier Körper, die nur theilweise Spiegelbilder sind, sodass also durch die Verbindung nur eine theilweise Aufhebung der optischen Activität stattfindet, und der racemische Körper noch optische Activität besitzt.

Aus den Erfahrungen, die ich hier gesammelt habe, glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die partielle Racemie eine häufig vorkommende Erscheinung ist, und werde daher bemüht sein, das Thatsachenmaterial in dieser Hinsicht zu vermehren, namentlich hoffe ich, bei Traubensäure-Salzen ähnliche Erscheinungen nachweisen zu können, wie sie oben für die *i*-Pyroweiusäure constatirt sind. Ferner werde ich versuchen, für die Existenz einer Umwandlungstemperatur bei den partiell racemischen Körpern ähnliche Beweise beizubringen, wie sie von van't Hoff für die eigentlichen Racemkörper gegeben wurden.

Ladenburg.

160. Paul Lipinski: Ueber *n*-Octylverbindungen.

[Mittheilung aus dem landw. technol. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. April.)

Das Octylbenzol wurde von F. B. Ahrens und v. Schweinitz aus Brombenzol und Octylchlorid resp. Octylbromid dargestellt. Als bedeutend rationeller jedoch stellte sich die Herstellung aus Brombenzol und Octyljodid heraus, wegen der einfachen, quantitativ sich vollziehenden Darstellung des letzteren. Dasselbe wurde durch Einleiten von trockenem Jodwasserstoffgas in *n*-Octylalkohol, der sich in einer Kältemischung befand, gewonnen. Die Halogenisirung wurde durch Erhitzen auf 100° in Druckflaschen zu Ende geführt.

Octylphenyl-methyl-keton, $C_8H_{17} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

Octylbenzol und Acetylchlorid wurden mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und das Gemisch, mit Rückflusskühler verbunden, auf dem Wasserbade ca. 10 Stunden auf 60° erwärmt. In kleinen Mengen wurde $\frac{1}{3}$ -Gewichtstheil (vom Acetylchlorid) Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, die man vorerst im Vacuum destilliren muss. Das gelbbraune Destillat kann man nun, ohne dass es sich zersetzt, bei gewöhnlichem Druck fractioniren, wobei die Hauptmenge um 300° herum übergeht.

¹⁾ Der Name ist unseres Wissens nach zuerst von E. Fischer gebraucht worden.

$C_8H_{17}.C_6H_4.CO.CH_3$. Ber. C 82.76, H 10.34.
Gef. » 82.69, » 10.52.

Das Octylphenyl-methyl-keton stellt ein hellgelbes Oel von schwach aromatischem Geruch dar.

Aus diesem Keton wird das Oxim, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(:N.OH)CH_3$, in der bekannten Weise dargestellt. Zu der alkoholischen Lösung des Ketons setzt man salzsaures Hydroxylamin und Kali zu, und kocht das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wird das Gemisch in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Es scheiden sich gelblich-weiße Flocken aus, die aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 42—43° auskrystallisiren.

$C_8H_{17}.C_6H_4.C(:N.OH)CH_3$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.51.

Octylphenyl-phenyl-keton, $C_8H_{17}.C_6H_4.CO.C_6H_5$.

Die Darstellungsweise dieses Ketons aus Octylbenzol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ist analog der des Octylphenyl-methylketons.

$C_8H_{17}.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Ber. C 85.71, H 8.84.
Gef. » 85.55, » 8.99.

Das Keton ist ein gelbbraunes Oel, welches im Vacuum bei 85 mm Druck zwischen 104—110° überging.

Die Herstellung des Oxims, $C_8H_{17}.C_6H_4.C(:N.OH)C_6H_5$, aus dem Octylphenyl-phenyl-keton ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da das Keton in Alkohol nur wenig löslich ist, was das Zustandekommen der Reaction sehr erschwert. Daher ist die Ausbeute auch eine schlechte. Das Oxim krystallisirt in weissen Blättchen, die zwischen 106—107° schmelzen.

Octylphenylazo- α -naphthol, $C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$.

Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 wirkt auf Octylbenzol unter Bildung von *o*-Nitrooctylbenzol ein, das sich durch Zinn und Salzsäure reduciren lässt. Die Ausbeute ist aber eine sehr schlechte; denn beim Eindampfen der entzinneten Lösung des zu erwartenden salzsauren *o*-Amidooctylbenzols trat starke Braunfärbung auf, trotzdem Wasserstoff eingeleitet wurde. Dass aber dennoch eine Reduction stattgefunden hatte, zeigte die Bildungsfähigkeit von Farbstoffen.

Setzt man zu dem stark mit Wasser verdünnten Reductionsproduct Natriumnitrit hinzu und lässt darauf in Kalilauge gelöstes α -Naphthol einwirken, so erhält man einen schönen rothen Farbstoff, der aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirt.

$C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH$. Ber. N 7.78. Gef. N 7.69.

Auf gleiche Weise lässt sich der β -Naphtolfarbstoff herstellen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben Nadeln, die bei 142° schmelzen und in Alkohol sich mit carmoisinrother Farbe lösen.

$C_8H_{17}.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.OH.$ Ber. N 7.78. Gef. N 8.13.

p-Methyloctylbenzol, $C_8H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_8H_{17} \end{matrix} \right.$.

Dargestellt wurde dasselbe nach der Vorschrift von Fittig; angewendet wurden 17 g *p*-Bromtoluol, 24 g Octyljodid, 7 g Natrium und das doppelte bis dreifache Volumen trocknen Aethers. Bereits nach kurzer Zeit trat die Reaction ein. Nach Beendigung derselben wurde, da die Ausbeute dadurch besser wird, gelinde erwärmt. Hierauf wurde der Aether abdestillirt und das Reactionsproduct fractionirt. Das erhaltene Oel war farblos, hatte einen Siedepunkt von $281-283^{\circ}$ und erstarrte bei guter Kühlung. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $11-12^{\circ}$.

$C_8H_4 \left\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_8H_{17} \end{matrix} \right.$ Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 88.15, » 11.93.

Oxydation.

Zur Feststellung der Constitution des Methyloctylbenzols wurden 2 g desselben mit 28 g Kaliumpermanganat in 3-procentiger Lösung der Oxydation unterworfen und zwar zuerst auf dem Wasserbade, als aber die Oxydation nur sehr langsam eintrat, über freier Flamme. Aus dem gelblich gefärbten, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten Filtrate wurde durch Uebersättigen mit Chlorwasserstoffsäure die Säure gefällt, welche abfiltrirt, ausgewaschen, in Sodalösung gelöst und daraus durch Salzsäure wieder gefällt wurde. Es wurde ein weisses Pulver erhalten, welches nicht schmolz, was auf die Terephtalsäure deutete.

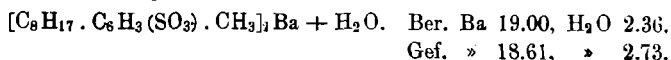
$C_8H_4(COOH)_2.$ Ber. C 51.81, H 3.61.
Gef. » 51.73, » 3.89.

p-Octyltoluolsulfosäure, $C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3H).CH_3.$

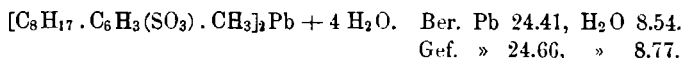
p-Methyloctylbenzol wurde durch Schütteln in rauchender Schwefelsäure gelöst und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Durch Behandeln mit Bleicarbonat wurde das Bleisalz der Säure hergestellt und daraus nach Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats die freie Säure als eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit erhalten, die im Vacuum in kleinen, weissen, an der Luft zerfliesslichen Krystallen krystallisirte. Zur Charakterisirung der Säure werden folgende Salze dargestellt.

Octyltoluolsulfosaures Baryum, $[C_8H_{17}.C_6H_3(SO_3).CH_3]_2Ba + H_2O.$ Das Salz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der

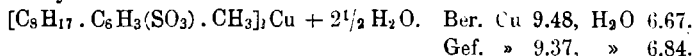
Säure mit reinem kohlensaurem Baryum erhalten und krystallisirte in kleinen, mikroskopischen Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösten.



Octyltoluolsulfosaures Blei, $[\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3]_2\text{Pb} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz wurde aus dem Baryumsalz durch kohlen-saures Blei dargestellt. Dasselbe krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Blättchen.



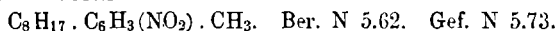
Octyltoluolsulfosaures Kupfer, $[\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3) \cdot \text{CH}_3]_2\text{Cu} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Das Salz wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Kupfer gewonnen. Es zeigt keine Krystallisation.



Mononitro-*p*-octyltoluol, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$.

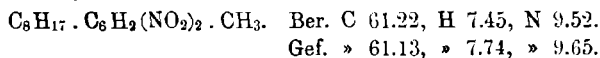
Zu rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 wurde Octyltoluol vorsichtig zugesetzt, das Ganze gut geschüttelt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, das sich milchig trübte. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden, schwamm auf der Oberfläche ein Oel, das in kaltem Wasser fest wurde, während am Boden des Gefässes ein dickes, gelbes Oel sich abgesetzt hatte.

Analysirt wurde zuerst das auf der Oberfläche schwimmende Oel, das einen Schmp. von 19–20° zeigte. In Aether aufgenommen, löste es sich sehr leicht darin. Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers, blieb ein gelbes Oel zurück, das sich nicht destilliren liess.



Dinitro-*p*-octyltoluol, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$.

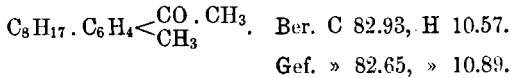
Das oben erwähnte, am Boden des Gefässes befindliche, dicke, gelbe Oel wurde, genau wie beschrieben, behandelt. Nach dem Waschen und Trocknen der ätherischen Lösung und nach Abdunsten des Aethers erhielt ich ein schön rothbraunes, dickflüssiges, nicht destillirbares Oel.



Octyltolyl-methyl-keton, $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{CH}_3$

Unter denselben Bedingungen wie beim Octylbenzol geht die Bildung dieses Ketons vor sich. Nur muss man solange erwärmen,

bis auch wirklich keine Salzsäure mehr entweicht. Die entstandene dunkelrothbraune Flüssigkeit muss zuerst im Vacuum destillirt werden, ehe man die Fractionirung bei gewöhnlichem Druck vornehmen kann. Es geht dabei das Keton als schwach gelbe Flüssigkeit über, deren Siedepunkt nicht genau festgestellt werden konnte, weil nicht genügend Material vorhanden war.



161. Edgar Wedekind: Ueber den Abbau des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen *N*-Phenyltetrazol.

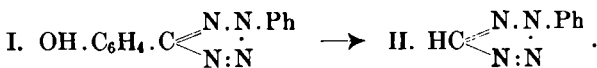
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 23. April.)

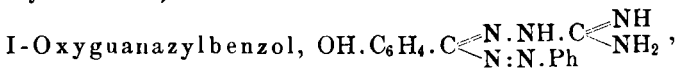
Der bereits früher¹⁾ in Aussicht genommene Abbau des stabilen Diphenyltetrazols zu einem Phenyltetrazol, das entweder ein neues, der stabilen Reihe angehöriges Derivat oder aber mit dem Bladin'schen labilen Körper identisch sein konnte, gelangt durch Elimination des mit Kohlenstoff verbundenen Benzolkerns.

Unter den für die Labilisirung²⁾ des letzteren geeigneten Substituenten wurde zunächst die Hydroxylgruppe gewählt, da sie — wenigstens in die Ausgangsmaterialien — direct einführbar ist.

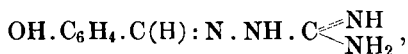
Das Abbauproblem sollte demnach auf Grund folgenden Schemas gelöst werden.



Das hierzu erforderliche Oxydiphenyltetrazol (I) sollte nach der Guanazol-Methode³⁾ aus einem



gewonnen werden, das seinerseits durch Kuppelung mit Diazoniumchlorid aus Oxybenzalamidoguanidin,



erhältlich schien.

¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte **29**, 1848 und **31**, 473.

²⁾ Einen der Oxydation zugänglichen Zustand bewirken SO_3H , OH und NH_2 (diese Berichte **31**, 474).

³⁾ Diese Berichte **30**, 450.