

die für eine Verbrennung genügte. Das Condensationsproduct ist leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol. Für die Analyse krystallisiert man es aus heissem Eisessig um.

Die Condensation erfolgte auch hier in gleicher, den vorangehenden Fällen entsprechender Weise:



0.1880 g Sbst.: 0.5237 g  $\text{CO}_2$ , 0.1519 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_4$ . Ber. C 76.41, H 8.49.

Gef. » 75.97, » 8.97.

Die Untersuchung der beschriebenen Körper wird fortgesetzt.

Kolozsvár. Ende Mai 1905.

#### 408. August Klages und R. Sautter: Ueber optisch-active Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther.

(Eingegangen am 17. Juni 1905.)

In der I. Abhandlung über active Benzolkohlenwasserstoffe haben wir über die Eigenschaften des activen Hexylbenzols<sup>1)</sup> berichtet und dargethan, nach welcher Methode dieser Kohlenwasserstoff gewonnen wurde. Inzwischen wurde die Untersuchung weitergeführt und auf optisch-active Phenoläther ausgedehnt. Auch hier zeigte sich wieder der eminente Einfluss, den die Aufhebung einer Aethylendoppelbindung auf das Drehungsvermögen ausübt, und die geringe Neigung der gesättigten activen Phenoläther zur Racemisirung.

Actives *p*-Isopropyl-Metho-(1<sup>3</sup>)-pentenylbenzol,



Zu einer ätherischen Lösung von 20 g activem Amyljodid und 2.4 g Magnesium wurden 15 g frisch destillirtes Cuminol tropfenweise hinzugesetzt, und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluss erwärmt. Die sich nach dem Erkalten ölig abscheidende Doppelverbindung wurde mit Eis und Essigsäure zersetzt, und die ätherische Lösung wiederholt mit Bisulfit ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wurde direct mit Salzsäuregas behandelt und mit Pyridin auf 125° erhitzt. Die Rectification im Vacuum ergab neben einem Vorlauf von stark rechtsdrehendem Diamyl ein Oel vom Sdp. 136–140° bei 10 mm Druck, das sich durch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 649 [1904].

sorgfältiges Fractioniren nicht weiter zerlegen liess. Es wurde, da die Anwesenheit von Cuminol vermuthet wurde, wiederholt mit Bisulfatlösung erwärmt, bis die anfangs deutliche Krystallabscheidung aufhörte, und schliesslich nach Zusatz von Wasser ausgeäthert. Das Oel siedete nun constant von 139—140.5° bei 9.5 mm (i. D.).

0.1503 g Sbst.: 0.4896 g CO<sub>2</sub>, 0.1475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 89.01, H 10.99.

Gef. » 88.84, » 11.00.

$d_4^{16} = 0.8801$  } M.-R. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub> 4. Ber. 67.5.

$n_D^{16} = 1.5181$  } Gef. 69.6.

$[\alpha]_D^{16} = +41.89^{\circ}$ ,  $[M]_D^{16} = +84.71^{\circ}$ .

Actives *p*-Isopropylhexenylbenzol ist ein farbloses, schwach riechendes Oel, das energisch Brom addirt, Permanganat entfärbt und mit concentrirter Schwefelsäure verharzt<sup>1)</sup>.

Das Dibromid ist rechtsdrehend. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 95—96°.

0.1456 g Sbst.: 0.1508 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 44.16. Gef. Br 44.08.

Actives *p*-Isopropyl-Metho-(1<sup>3</sup>)-pentylbenzol,

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$ .C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

5 g des Isopropylhexenylbenzols wurden mit 10 g Natrium und 150 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade reducirt und das durch Destillation im Vacuum erhaltene Oel mit 2-procentiger Permanganatlösung bis zu bleibender Rothfärbung geschüttelt.

Das active *p*-Isopropylhexenylbenzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, die Brom nicht entfärbt, gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig ist und mit Schwefelsäure sich zu einer Sulfosäure löst, die mit Kochsalzlösung einen dichten, voluminösen Niederschlag des Natriumsalzes liefert, mit Magnesia- oder Kupfersulfat-Lösung aber keine Fällungen der entsprechenden Salze erzeugt. Es destillirt unter 10.2 mm Druck von 131—132°, unter 748 mm Druck bei 265° (i. D.).

0.1934 g Sbst.: 0.6256 g CO<sub>2</sub>, 0.2082 g H<sub>2</sub>O.

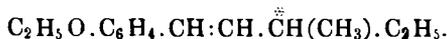
C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 88.13, H 11.87.

Gef. » 88.22, » 12.07.

<sup>1)</sup> Das Isopropylhexenylbenzol zeigt einen um zwei ganze Zahlen höheren Werth, als sich nach der Summationsregel berechnen lässt. Aehnliches wurde bereits beim Hexenylbenzol selbst constatirt (l. c.).

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15.5} = 0.8632 \\ n_{D15} = 1.4921 \end{array} \right\} \text{M.-R. } C_{15}H_{24} \text{ 3. Ber. 67.9.} \\ \text{Gef. 68.7.} \\ [\alpha]_D^{15.5} = + 15.91^{\circ}, [M]_D^{15.5} = + 32.50^{\circ}.$$

Actives Metho-(1<sup>3</sup>)-penten-(1<sup>1</sup>)-yl-2-Aethoxybenzol,



Die aus äquimolekularen Mengen von Amyljodid (20 g) und Magnesium (2.4 g) in ätherischer Lösung erhaltene Magnesiumjodalkylverbindung wurde nach der Abkühlung auf 0° allmählich mit 15 g in Aether gelöstem und frisch destillirtem Aethylsalicylaldehyd (Sdp. 127.5° bei 14.5 mm) versetzt und schliesslich noch 1 Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten als zähe Masse am Boden des Gefässes abgeschiedene Doppelverbindung wurde mit Eis und Essigsäure zersetzt, die ätherische Lösung wiederholt energisch mit warmer Bisulfitlösung geschüttelt, und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers der flüssige Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Wieder ging ein geringer Theil bei etwa 60° (10.5 mm) über, der Rest aber ergab selbst nach 6 Mal wiederholter, fractionirter Destillation kein einheitliches Product, wie aus dem Siedepunkte und der Analyse hervorging. Der Vorlauf, noch immer Spuren unveränderten Aldehyds enthaltend, wurde bei gewöhnlichem Druck rectificirt und ergab eine geringe Menge einer farblosen, stark rechtsdrehenden Flüssigkeit vom Sdp. 160°, die danach ohne Zweifel als Diamyl anzusprechen war.

Die Hauptmenge — neben ungesättigten Phenoläther wiederum secundäres Carbinol enthaltend — wurde in der früher geschilderten Weise durch Salzsäure und Pyridin in das reine Styrol übergeführt, und dieses im Vacuum rectificirt. Sdp. 135.5—137° bei 9.2 mm Druck. Ausbeute 8 g.

$$0.2123 \text{ g Sbst.: } 0.6393 \text{ g CO}_2, 0.1868 \text{ g H}_2\text{O.} \\ C_{14}H_{20}O. \text{ Ber. C } 82.27, \text{ H } 9.89. \\ \text{Gef. } \gg 82.13, \gg 9.86.$$

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15} = 0.9406 \\ n_D = 1.5297 \end{array} \right\} \text{M.-R. } C_{14}H_{20}O. \text{ 4. Ber. 64.6.} \\ \text{Gef. 67.0.} \\ [\alpha]_D^{15} = + 40.97, [M]_D^{15} = + 83.66.$$

Der active Hexenylphenoläther ist ein farbloses, stark lichtbrechendes und fast geruchloses Oel. Brom wurde energisch aufgenommen, doch war es auch bei Kühlung und Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff nicht möglich, ein reines Dibromid zu erhalten, da stets Bromwasserstoffentwicklung eintrat. Das bei 0° dargestellte, dickflüssige Bromid gab folgende Werthe:

0.2456 g Sbst.: 0.316 g AgBr.

$C_{14}H_{20}Br_2$ . Ber. Br 43.9. Gef. Br 50.1.

Mit Schwefelsäure verharzt der Hexenylphenoläther vollkommen.

Actives *o*-Aethoxy-Metho-(1<sup>3</sup>)-pentylbenzol,

$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{*}{C}H(CH_3) \cdot C_2H_5$ .

5 g des ungesättigten Kohlenwasserstoffs wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 10 g Natrium reducirt; nach wiederholtem energischem Ausschütteln mit 2-proc. Permanganatlösung und darauffolgender Destillation im Vacuum resultirte in guter Ausbeute der active Hexylphenoläther als ein leichtflüssiges, farbloses, gegen Brom wie gegen Permanganat (in alkoholischer Lösung) beständiges Oel. Sdp. 126—127° bei 9 mm Druck, und 26<sup>0</sup> (i. D.) unter 753 mm.

0.2036 g Sbst.: 0.6073 g CO<sub>2</sub>, 0.1967 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{22}O$ . Ber. C 81.47, H 10.78

Gef. » 81.35, » 10.33.

$d_4^{16} = 0.9119$  } M.-R.  $C_{14}H_{22}O$  3. Ber. 64.9.

$n_D = 1.4937$  \ Gef. 65.8.

$[\alpha]_D^{16} = + 14.99$ ,  $[M]_D^{16} = + 30.91$ .

Auf dem Uhrglase lieferte der gesättigte Phenoläther beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure eine tiefrothe Lösung der Sulfosäure, welche nach kurzem Stehen erstarrte. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde auf Thon gestrichen und aus trockenem Benzol umkrystallisirt. Die Sulfosäure krystallisirt aus Benzol in feinen Nadeln, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

Um die Beständigkeit des Phenoläthers gegen racemisirende Einflüsse zu prüfen, haben wir aus einer grösseren Menge die Sulfosäure dargestellt. Sie wurde durch Versetzen mit Eis und Nachspülen mit Wasser in Lösung gebracht und nach Zusatz weniger Tropfen Salzsäure 5 Stunden im Rohre auf 160° erhitzt. Der durch Abspaltung der Sulfogruppe regenerirte Phenoläther wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Durchschütteln mit etwas Alkali im Vacuum destillirt. Der Siedepunkt des Phenoläthers lag bei 131° unter 12 mm Druck, der Drehungswinkel war der gleiche geblieben eine Racemisirung des Phenoläthers war somit nicht eingetreten.

Ueber die Darstellung optisch-activer Benzolkohlenwasserstoffe aus der Reihe des Dekylbenzols wird in der nächsten Abhandlung berichtet werden.

Heidelberg. Chemisches Laboratorium der Universität.