

Konz. H_2SO_4 löst das Dilacton grünlich gelbbraun, die Lösung wird alsbald gelb durch Bildung von 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure.

Durch Eisessig und Zinkstaub wird das weiße Dilacton zum roten Methyl-anthrahydrochinon-carbonsäure-lacton zurückreduziert, desgleichen, aber sehr langsam, durch Natriumhydrosulfit und Ammoniak unter Bildung des blauen Ammoniumsalzes. Im letzteren Falle tritt aber gleichzeitig Aufspaltung des Lactonringes ein.

Das Dilacton wird, wenn krystallinisch, von Ammoniak und wäßriger Lauge auch in der Hitze schwer angegriffen. Wenn amorph, gibt es damit (gleichwie mit alkoholischer Kalilauge auch in krystallisiertem Zustande) eine olivgrüne, luft-empfindliche Lösung (chinhydron-artige Verbindung von 2-methyl-anthrachinon- mit 2-methyl-anthrahydrochinon-carbonsaurem Salz; siehe theoret. Teil). Mit alkohol. Natriumäthylat übergossen, umgeben sich die Krystalle des Dilactons im ersten Augenblick mit einer blauen Zone (Na-Salz des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons), die rasch über grün gelb wird (siehe theoret. Teil).

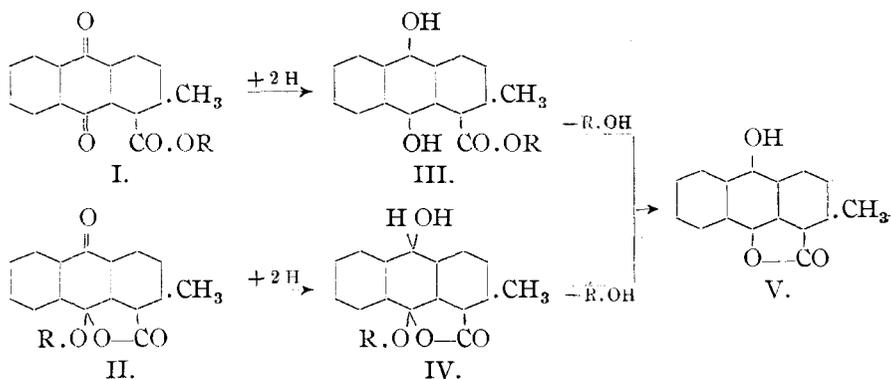
Setzt man die farb- und fluorescenzlose Lösung des Dilactons in Eisessig, der sehr schwer löst, dem Lichte der Quecksilber-Lampe aus, so wird sie alsbald gelb mit blauer Fluorescenz (Anthroxyl XIV). Auch beim Erhitzen der Lösungen des Dilactons in organischen Mitteln tritt wahrscheinlich dieselbe Radikal-Dissoziation ein. Die Lösung in Eisessig ist nach längerem Erhitzen orange-gelb, nach dem Abkühlen gelb, die in Pyridin heiß hellrotbraun, kalt orange-gelb, die in Phenanthren heiß braun, kalt gelb. Die erhitzte Pyridin-Lösung wird mit wäßrigem Ammoniak blau (Ammoniumsalz des 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactons). Primär entsteht wahrscheinlich in all diesen Fällen das Anthroxyl XIV (siehe theoret. Teil).

197. Roland Scholl und Joachim Donat:
Über die Natur der Anthrachinon- α -carbonsäure-ester.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 23. März 1929.)

In der voranstehenden Mitteilung über Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone ist u. a. berichtet worden, daß Alkyl- und Aryl-ester der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure durch Natriumhydrosulfit oder Zinkstaub bei Gegenwart von Ammoniak oder Eisessig, auch durch Kupfer und konz. Schwefelsäure mehr oder weniger leicht in das rote, mit Alkalien und Ammoniak blaue Salze bildende 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lacton verwandelt werden. Am glattesten verläuft die Reaktion bei den Arylestern mit Zinkstaub und Eisessig.

Es ist die Frage zu beantworten, ob diese Ester als γ -Keton-carbonsäure-ester der normalen Form I oder der Oxy-lacton-Form II entsprechen, die beide mit der Lacton-Bildung leicht zu vereinbaren sind.



Die gleiche Frage ist schon bei den einfachen und gemischten Anhydriden der Anthrachinon- α -carbonsäuren¹⁾, sowie bei den Säuren selbst und deren Amiden²⁾ erörtert worden, die durch Reduktion unter geeigneten Bedingungen gleichfalls in die Lactone übergehen, und zugunsten der normalen Formeln beantwortet worden.

Der weiteren, uns ferner liegenden Frage, ob sich von den Anthrachinon- α -carbonsäuren wie von den ihnen strukturell nahe stehenden *o*-Benzoylbenzoesäuren³⁾ u. a. 2 Reihen von Estern ableiten, die den Formeln I und II entsprechen, haben wir zwar unsere Aufmerksamkeit geschenkt, sind ihr aber nicht unter Beobachtung der gebotenen Vorsicht nachgegangen.

Wir haben die Ester der Anthrachinon-1-carbonsäure und 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure auf verschiedenen Wegen dargestellt bzw. darzustellen versucht, nämlich: 1. Aus Säure und Alkohol mit HCl oder H₂SO₄; 2. aus Säure-chlorid und Alkohol bzw. Phenol; 3. aus dem Silbersalz und Alkyljodid; 4. durch Oxydation der 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-ester.

Während Anthrachinon-1-carbonsäure durch Alkohol und HCl oder H₂SO₄ nach 1. leicht verestert wird, führt dieser Weg bei der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure, offenbar durch das Methyl behindert, nicht zum Ziel. Für die Veresterung nach 2. wurden die Säure-chloride sowohl mit PCl₅ als auch mit SOCl₂ bereitet. Irgendwelche Anzeichen, daß wie bei *o*-Benzoylbenzoesäure⁴⁾ und analogen Säuren isomere Säure-chloride und aus diesen isomere Ester entstehen, haben sich dabei nicht ergeben. Die nach 1., 2. und 3. erhaltenen Ester der Anthrachinon-1-carbonsäure, desgleichen die nach 2., 3. und 4. erhaltenen Ester der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure waren identisch, Schmelzpunkte und Misch-Schmelzpunkte waren die gleichen.

Da eine Umlagerung von *norm.* Ester in *pseudo*-Ester unter den Reaktionsbedingungen von 3. nach den Erfahrungen von Hans Meyer nicht wohl

1) Scholl, Hass, Meyer, B. 62, 107 [1929].

2) Siehe die voranstehende Mitteilung.

3) Hans Meyer, Monatsh. Chem. 25, 475, 1177 [1904], 28, 1231 [1907]; Hantzsch, Schwiete, B. 49, 213 [1916].

4) Grete Egerer und Hans Meyer, Monatsh. Chem. 34, 69 [1913].

angenommen werden kann, muß man den aus den Silbersalzen mit Alkyljodid erhaltenen Estern die Form I der normalen Ester zuschreiben. Dasselbe gilt für die nach 4. durch Oxydation der 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-ester mit CrO_3 in Eisessig erhaltenen Ester. Der auf diesem Wege gewonnene 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester ist in rohem Zustande durch eine Verbindung von lebhaft gelber Farbe verunreinigt, die erst bei öfterem Umkrystallisieren ganz verschwindet. Dieses gelbe Nebenprodukt kann aber nicht ein Pseudo-ester nach Formel II sein, weil die dieser Formel entsprechenden, von uns in größerer Zahl dargestellten, in einer späteren Mitteilung zu beschreibenden 9-Aryl-9-oxanthron-1-carbonsäure-lactone (R.O in Formel II = Aryl) weiß sind⁵⁾.

Die Annahme, daß unsere Ester die normalen Ester sind, entspricht weiterhin der in der voranstehenden Mitteilung berichteten Beobachtung, daß 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-methylester und -äthylester mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak zuerst gelbrot in Lösung gehen. Diese gelbroten Lösungen gehen alsbald über olivgrüne Mischöne in die blauen ammoniakalischen Lösungen des Lactons V über. Die gelbroten Lösungen können aber nur die 2-Methyl-anthrahydrochinon-1-carbonsäure-ester (III) enthalten, da die Lactone der Formel IV in NH_3 nicht löslich sein können und überdies farblos sein müßten.

Kurz zusammenfassend kann man sagen, daß die Anthrachinon- α -carbonsäure-ester normale Ester sind, und daß keine Anzeichen für die Existenz der Pseudo-ester vorliegen.

Beschreibung der Versuche.

Anthracen-1-carbonsaures Calcium.

(Nach Versuchen von Hans Semp.)

Reine Anthracen-1-carbonsäure löst sich nach Liebermann und Pleus⁶⁾ in kaltem Barytwasser vollkommen auf. Wir bereiteten das Calciumsalz durch Fällen der Lösung der Säure in wenig siedendem Ammoniak mit Chlorcalcium und Filtrieren nach dem Erkalten oder Lösen der Säure in viel siedendem Kalkwasser, Einleiten von Kohlendioxyd in die siedende Lösung und Filtrieren. Das Calciumsalz krystallisiert aus dem erkaltenden Filtrat in langen Balken, der Rest nach dem Eindampfen.

0.1523 g Sbst.: 0.0408 g CaSO_4 .

$(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca}$. Ber. Ca 8.32. Gef. Ca 7.89.

Für sich allein oder mit wasser-freiem Calciumacetat trocken destilliert, gab es sowohl bei gewöhnlichem als auch bei vermindertem Druck fast reines Anthracen vom Schmp. 213^0 .

Anthracen-1-carbonsäure-chlorid.

1. Mit SOCl_2 : Man erhitzt 2 g reine Anthracen-1-carbonsäure mit 10 ccm reinem Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler bis alles gelöst ist und die HCl-Entwicklung aufgehört hat (etwa 20 Min.), treibt überschüssiges Thionylchlorid im erhitzten Ölbad (110^0) unter Zuhilfenahme

⁵⁾ Siehe Scholl, Hass, Meyer, B. **62**, 108, Formel III [1929]. Vielleicht liegt in dem gelben Nebenprodukt ein Anthraflavon-Derivat vor.

⁶⁾ B. **37**, 648 [1904].

von trockner Luft ab, pulvert den beim Abkühlen erstarrten, lebhaft gelben Rückstand und trocknet im Vakuum über Ätzkali und P_2O_5 .

0.2800 g Sbst.: 0.1699 g AgCl.

$C_{15}H_9OCl$ (240.53). Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 15.01.

2. Mit PCl_5 : Diene⁷⁾ hat das Säure-chlorid durch Erwärmen molekularer Mengen von Säure und PCl_5 bereitet, aber offenbar in sehr unreiner Form als „gelbrotes zähes Öl“ in Händen gehabt und nicht analysiert. Rein erhält man es mit PCl_5 durch 3-stdg. Kochen von 15 ccm Benzol mit 8 g Anthracen-1-carbonsäure und 8.5 g PCl_5 und Abtreiben des Benzols auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde das $POCl_3$ von dem erstarrten gelben Säure-chlorid unter scharfem Abpressen abgesaugt, letzteres für die Analyse mit Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen, wobei allerdings der größere Teil in Lösung geht, und im Vakuum getrocknet.

0.3351 g Sbst.: 0.2020 g AgCl.

$C_{15}H_9OCl$ (240.53). Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.91.

Anthracen-1-carbonsäure-chlorid scheint nach unseren Versuchen für Friedel-Craftssche Synthesen weder bei Verwendung von $AlCl_3$, noch von $FeCl_3$ geeignet zu sein.

Erhitzt man die Lösung von 1 Tl. Anthracen-1-carbonsäure z. B. in *m*-Xylol mit nur wenig mehr als $\frac{1}{2}$ Tl. PCl_5 kurze Zeit zum Sieden, so erhält man nach Versuchen von Otto Benndorf erwartungsgemäß an Stelle des Carbonsäure-chlorids das

Anthracen-1-carbonsäure-anhydrid.

Es krystallisiert aus *m*-Xylol in lebhaft gelben Nadeln und schmilzt bei 206°.

0.1522 g Sbst.: 0.4712 g CO_2 , 0.0580 g H_2O .

$C_{30}H_{18}O_3$ (426.14). Ber. C 48.48, H 4.26. Gef. C 48.44, H 4.27.

Das Anhydrid löst sich sehr langsam, die krystallisierte Verbindung erst nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, in siedendem wäßrigem Ammoniak unter Rückbildung der Säure.

Anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester.

1a. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkohol. Lösung der Säure nach den Angaben von Graebe und Blumenfeld⁸⁾: Der beim Abkühlen der 5 Stdn. gekochten Lösung auskrystallisierende Ester schmolz, wie Graebe und Blumenfeld angeben, bei 169°.

1b. Durch Erhitzen von 3 g Anthrachinon-1-carbonsäure in 30 ccm absol. Alkohol mit 3 ccm konz. Schwefelsäure während 20 Stdn. auf dem Wasserbade. Der beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute auskrystallisierende Ester zeigte, aus Benzol krystallisiert, den Schmp. 168° und war mit dem nach 1a erhaltenen identisch (Misch-Schmp. 168—169°).

2a. Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid (mit PCl_5 nach Schaarschmidt⁹⁾ bereitet) und absol. Alkohol nach Graebe und Leonhardt¹⁰⁾. Schmilzt gleichfalls bei 169° (von uns bestätigt). Misch-Schmelzpunkt mit dem nach 1b bereiteten Ester 168—169°.

⁷⁾ B. **39**, 932 [1906].

⁸⁾ B. **30**, 1116 [1897].

⁹⁾ B. **48**, 834 [1915]; vergl. auch Scholl, Seer, B. **55**, 116 [1922].

¹⁰⁾ A. **290**, 217 [1896]; B. **29**, Ref. 284 [1896].

2b. Aus Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid (mit Thionylchlorid bereitet) und absol. Alkohol wie nach 2a: Man kocht 20 g reine Anthrachinon-1-carbonsäure mit 500 ccm SOCl_2 am Rückflußkühler bis alles in Lösung gegangen ist und kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, und destilliert das Thionylchlorid, zuletzt im trocknen Luftstrom, ab. Der durch Kochen des Rückstandes mit absol. Alkohol erhaltene Äthylester zeigte, aus Benzol umkrystallisiert, den Schmp. 167–168°. Ausbeute fast quantitativ. Misch-Schmp. mit dem nach 1b bereiteten Ester 167–168°.

3. Aus dem Silbersalz mit Äthyljodid: Aus einer Lösung von reiner Anthrachinon-1-carbonsäure in der gerade hinreichenden Menge verd. Ammoniak (1 Vol. konz. NH_3 + 1 Vol. H_2O) krystallisiert beim Erkalten das schwerlösliche Ammoniumsalz. Dieses wurde getrocknet, in 10 Tln. siedendem Wasser gelöst und die berechnete Menge AgNO_3 zugefügt. Das Silbersalz fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag. Das trockne Silbersalz wurde mit 12 Tln. Äthyljodid 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, überschüssiges Äthyljodid abdestilliert, der Rückstand mit Benzol ausgezogen, die benzolische Lösung durch Schütteln mit molekularem Silber entfärbt, mit wenig Tierkohle gekocht, filtriert und eingengt. Es krystallisiert reiner Äthylester vom Schmp. 169–170°. Misch-Schmp. mit dem nach 1b bereiteten Ester 168–169°. Ausbeute fast quantitativ.

Der Ester ist blaßgelb und löst sich in konz. H_2SO_4 citronengelb wie die freie Säure, die Lösungsfarbe ändert sich weiterhin nicht. Er gibt mit Natriumhydrosulfit und Ammoniak kein Lacton, sondern die rote ammoniakalische Lösung der Anthrahydrochinon-1-carbonsäure, denn das bei Verwendung von wenig Ammoniak durch Luft ausgeflockte, blaßgelbe Produkt ist löslich in Ammoniak (Anthrachinon-1-carbonsäure).

2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure.

(Bearbeitet von Lothar Wanka.)

Man erhitzt 20 g reine 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure mit 600 ccm konz. Ammoniak und 25 g Zinkstaub 1–2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, bis eine Probe mit Natriumhydrosulfit keine Farbvertiefung mehr zeigt, filtriert und fällt, um Klumpenbildung zu vermeiden, durch tropfenweises Zuließenlassen von Salzsäure unter lebhaftem Schütteln. Die fast farblose Methyl-anthracen-carbonsäure wird nach dem Filtrieren und Trocknen aus verd. Eisessig mit etwas Tierkohle umkrystallisiert. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 212.5°. Ausbeute 90–95%.

0.1705 g Subst.: 0.5079 g CO_2 , 0.0773 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (236.1). Ber. C 81.32, H 5.12. Gef. C 81.27, H 5.07.

Die Säure löst sich in organischen Mitteln ohne Fluorescenz, in Natronlauge mit hellgelber Farbe.

2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-chlorid.

Man erhitzt 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure mit reinem Thionylchlorid am Rückflußkühler zum Sieden, bis alles gelöst ist und sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, destilliert überschüssiges Thionylchlorid ab und entfernt den letzten Rest durch einen trocknen Luftstrom bei 110°.

Versuche, das Säure-chlorid (1 Mol.) mit Benzol und AlCl_3 (2.5 Mol.) in Benzol als Lösungsmittel bei 60° oder in siedendem Schwefelkohlenstoff zu kondensieren, führten unter lebhafter HCl -Entwicklung zu braunen, amorphen, leicht löslichen Endprodukten, die nicht zu weiterer Untersuchung einluden.

2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-äthylester.

Man kocht 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-chlorid in 10 Tln. absol. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler und destilliert den größten Teil des Alkohols ab. Der beim Erkalten ausgeschiedene Ester, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, ist lebhaft gelb und schmilzt bei 87–90°.

4.097 mg Stbst.¹¹⁾: 12.252 mg CO_2 , 2.210 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 81.78, H 6.11. Gef. C 81.56, H 6.04.

2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-phenylester¹²⁾.

Man erhitzt 15 g 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-chlorid und 8 g Phenol mit 20 ccm Benzol 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden und krystallisiert den beim Erkalten ausgeschiedenen Ester aus Benzol. Blaßgelbe Nadeln, Schmp. 137–140°.

3.779 mg Stbst.¹³⁾: 11.750 mg CO_2 , 1.820 mg H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 84.58, H 5.17. Gef. C 84.80, H 5.39.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-äthylester.

1. Die Veresterung der 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure mit Alkohol und konz. H_2SO_4 wird offenbar durch das Methyl verhindert. Der Versuch führte nicht zum Ziele.

2a. Aus 2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid (mit SOCl_2 bereitet¹⁴⁾) und absol. Alkohol. Schmilzt nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 144–145°.

2b. Aus dem Säure-chlorid (mit PCl_5 bereitet¹⁵⁾) nach Scholl und Renner¹⁶⁾. Schmp. 144°, Misch-Schmp. mit dem nach 2a bereiteten Ester 144–145°.

3. Aus dem Silbersalz mit Äthyljodid wie bei der nicht-methylierten Säure (s. o.). Schmp. des 1-mal aus Benzol krystallisierten Esters 143–144°. Misch-Schmp. mit dem nach 2a bereiteten Ester 143–145°.

4. Aus 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-ester durch Oxydation: Wir versetzten eine siedende Lösung von 0.5 g 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-äthylester und 1 g geschmolzenem Kaliumacetat in 25 ccm reinem Eisessig¹⁾ innerhalb 1 Stde. mit 0.37 g CrO_3 in 25 ccm Eisessig¹⁷⁾, kochten weitere 5 Min., gossen in Eiswasser, saugten von dem durch Schmierien stark verunreinigten Niederschlage ab, trockneten ihn und krystallisierten aus siedendem Benzol. Der in mäßiger Ausbeute erhaltene Ester schmolz bei 143–145° und war mit den Estern nach 2a, 2b und 3 identisch. Die Ester sind blaßgelb und lösen sich in konz. H_2SO_4 citronengelb wie die freie Säure.

¹¹⁾ Die Mikro-analyse wurde von Dr. Max Boetius ausgeführt.

¹²⁾ vergl. den Anthracen-1-carbonsäure-phenylester von de Barry Barnett, B. 57, 1779 [1924]. ¹³⁾ Die Mikro-analyse wurde von Dr. Max Boetius ausgeführt.

¹⁴⁾ Scholl, Klemm, B. 61, 980 [1928]. ¹⁵⁾ Scholl, Wanka, B. 61, 980 [1928].

¹⁶⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

¹⁷⁾ Durch 3-stdg. Kochen mit CrO_3 , Ausfrieren und Destillieren über geschmolzenem Kaliumacetat gereinigt.

2-Methyl-anthrachinon-1-carbonsäure-phenylester aus 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-phenylester durch Oxydation.

Wir oxydierten 5 g 2-Methyl-anthracen-1-carbonsäure-phenylester in 150 ccm Eisessig nach Zugabe von 5 g geschmolzenem Kaliumacetat mit 3,2 g CrO_3 in 200 ccm Eisessig wie beim Äthylester angegeben (s. o.). Der in guter Ausbeute entstandene Methyl-anthrachinon-carbonsäure-phenylester war durch einen lebhaft gelben, hartnäckig anhaftenden Körper verunreinigt, von dem wir ihn durch öfteres Umkrystallisieren abwechselnd aus Benzol, Essigester und Alkohol befreit haben. Er bildete dann blaßgelbe Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Ester von Scholl und Renner¹⁸⁾ lagen bei 218—219°. Der Ester verändert seine Farbe beim Schmelzen nicht.

198. Julius v. Braun, Hugo Kröper und Wilhelm Reinhardt: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpen-Reihe (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 27. März 1929.)

Eine recht wichtige Rolle bei Übergängen von Einzelgliedern der Terpen-Reihe ineinander, und zwar sowohl im offenen wie im cyclischen Gebiet, spielt bekanntlich der Ersatz der Amino-Gruppe durch Hydroxyl bzw. Halogen: er ermöglicht — um nur einige Beispiele herauszugreifen — eine Carbonsäure $\text{X}.\text{CO}_2\text{H}$ über das ihr entsprechende Nitril $\text{X}.\text{CN}$ und dessen Reduktionsprodukt $\text{X}.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ mit einem Alkohol $\text{X}.\text{CH}_2.\text{OH}$ bzw. Chlorid $\text{X}.\text{CH}_2.\text{Cl}$ genetisch zu verknüpfen; er gestattet, dank der Möglichkeit, Oxime cyclischer Ketone zu Nitrilen offener Säuren aufzuspalten, die Brücke von einem cyclischen Keton $\text{X} > \text{C}:\text{O}$ über ein offenes Nitril $\text{X}'.\text{CN}$ und ein Amin $\text{X}'.\text{CH}_2.\text{NH}_2$ zu einem offenen Alkohol $\text{X}'.\text{CH}_2.\text{OH}$ bzw. Aldehyd $\text{X}'.\text{CHO}$ zu schlagen; er erlaubt, die Verbindung zwischen einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, über dessen NOCl -Anlagerungsprodukt und die daraus durch HCl -Wegnahme und Reduktion der Nitroso-gruppe entstehende Base mit einem ihr entsprechenden Alkohol herzustellen.

Der gewöhnliche Weg, den man beim Ersatz einer NH_2 -Gruppe durch OH einzuschlagen pflegt, die Behandlung einer primären Base mit salpetriger Säure, ist bekanntlich recht unzuverlässig: die Reaktion ist unter Umständen mit intramolekularen Umlagerungen verbunden, die Struktur — und selbstverständlich der räumliche Bau — des Reaktionsproduktes ist oft unsicher, an Stelle eines einheitlichen Stoffes resultiert nicht selten ein Gemisch. Zuverlässig in struktureller Beziehung ist dagegen, wie zahlreiche, in vergangenen Jahren von dem einen von uns ausgeführte Versuche gezeigt haben, die Behandlung der Benzoylverbindung einer primären Base $\text{X}.\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ mit PCl_5 (bzw. PBr_5), die zu einem Gemisch von Benzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$, und leicht in einen Alkohol $\text{X}.\text{OH}$ verwandelbarem Chlorid $\text{X}.\text{Cl}$ (bzw. Bromid $\text{X}.\text{Br}$) führt. Die für Konfigurations-Bestimmungen innerhalb der Terpen-Reihe wichtige Frage, wie

¹⁸⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.