

152. Sankichi Takei, Minoru Ōno und Kazuyosi Sinosaki: Blätteralkohol, IV. Mitteil. \*) Das *trans*- und *cis*-Problem bei Blätteralkohol, dem natürlichen Hexen-(3)-ol-(1).

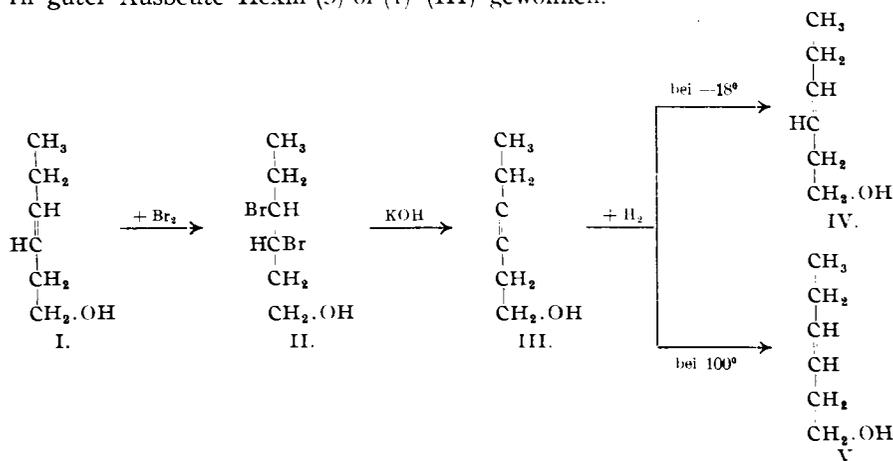
[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

(Eingegangen am 26. Juli 1940.)

In unseren früheren Mitteilungen<sup>1) 2) 3)</sup> haben wir den im Pflanzenreich in freiem sowie gebundenem Zustand viel verbreitet vorkommenden Blätteralkohol, das  $\beta,\gamma$ -Hexenol, als *trans*-Hexen-(3)-ol-(1) angesprochen. Vor kurzem haben M. Stoll und A. Rouvé<sup>4)</sup> vom Methyläthylketon ausgehend mittels eines recht mühsamen Verfahrens Hexin-(3)-ol-(1) hergestellt; daraus haben sie durch katalytische Hydrierung mit kolloidem Palladium bei 21—23° Hexen-(3)-ol-(1) gewonnen und ohne weiteres angenommen, daß das in dieser Weise synthetisch erhaltene Hexen-(3)-ol-(1) die *cis*-Form besitzt. Sie haben dann das 3.5-Dinitro-benzoat dieses *cis*-Hexenols dargestellt und beobachtet, daß der Ester nach wiederholter Umkrystallisation bei 45—46°, das Gemisch dieses Esters mit dem 3.5-Dinitro-benzoat des natürlichen  $\beta,\gamma$ -Hexenols (Schmp. 48.5°) bei 47—48° schmilzt. Daraus haben sie die Identität des Blätteralkohols mit dem synthetischen sogenannten *cis*-Hexen-(3)-ol-(1) hergeleitet. Unserer Anschauung nach ist bei diesem Versuch und seiner Deutung den Schweizer Forschern in bezug auf das Ergebnis der katalytischen Hydrierung des so vorsichtig hergestellten Hexinols ein Irrtum unterlaufen.

Hexin(3)-ol-(1) (III) aus Blätteralkohol (I).

Wir haben kürzlich auf folgendem Wege aus dem Blätteralkohol (I) in guter Ausbeute Hexin-(3)-ol-(1) (III) gewonnen.



Das so erhaltene Hexinol (III) ließ sich bei 66—67°/13 mm abdestillieren und besaß einen schwachen eigentümlichen Geruch. Das Allophanat des Hexinols schmolz bei 187°, das 3.5-Dinitro-benzoat bei 72°, der Anthra-

\*) III. Mitteil.: Journ. agric. chem. Soc. Japan **15**, 193 [1939] (C. **1939**, 3705).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Journ. agric. chem. Soc. Japan **14**, 709 [1938] (C. **1938**, 3696).

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: Journ. agric. chem. Soc. Japan **14**, 717 [1938] (C. **1938**, 3696).

<sup>3)</sup> S. Takei, T. Imaki u. Y. Tada, B. **68**, 953 [1935].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **21**, 1542 [1938].

chinon- $\beta$ -carbonsäureester bei 129°. Beim oxydativen Abbau mittels Kaliumpermanganats gab es in quantitativer Ausbeute Propionsäure, die als *p*-Jodphenacylester (Schmp. 97°) nachgewiesen wurde. Da wir glaubten, daß das Hexinol von Stoll mit unserem identisch sein müsse, haben wir nach seiner Vorschrift Hexin-(3)-ol-(1) und aus diesem die obengenannten drei kristallinen Derivate hergestellt. Durch die Mischschmelzpunkte der entsprechenden Präparate aus den beiden Hexinolen konnten wir ihre Identität bestätigen.

Tafel 1.

	Schmelzpunkt des Hexinol-Derivats		
	aus Blätteralkohol	nach Stoll u. Rouvé	Gemisch
Allophanat .....	187°	187°	187°
3.5-Dinitro-benzoat .....	72°	71°	71—72°
Anthrachinon- $\beta$ -carbonat .....	129°	126°	126—128°

Hexen-(3)-ol-(1) (IV und V) aus Hexin-(3)-ol-(1) (III).

Bei der katalytischen Hydrierung einer 3-fachen Bindung zur Doppelbindung sind die Temperaturbedingungen sehr wichtig. Wir haben zunächst Hexinol in Ätherlösung bei  $-18^{\circ}$  und dann in Xylollösung bei  $100^{\circ}$  mittels Palladium-Bariumsulfats und 1 Mol. Wasserstoff hydriert und die Reduktionsprodukte in kristallinische Derivate übergeführt. Bei einem Vergleich der Schmelzpunkte haben wir festgestellt, daß die bei der höheren Hydrierungstemperatur gewonnenen Hexenolderivate (V) niedriger schmelzen als die bei tieferer Temperatur erhaltenen (IV). Ferner zeigte sich, daß die erstgenannten Schmelzpunkte mit denen der Derivate des synthetisch aus Sorbinsäureester gewonnenen Hexenols übereinstimmten, die letzteren dagegen mit denen des Blätteralkohols.

Tafel 2.

Hexen-(3)-ol-(1) aus	Schmelzpunkte der Derivate		
	Allophanat	3.5-Dinitrobenzoat	Anthrachinon- $\beta$ -carbonat
Hexinol bei $-18^{\circ}$ hydriert (IV) .....	146°	49°	68°
Blätteralkohol (I) .....	146°	49°	68° <sup>1)</sup>
Hexinol bei $100^{\circ}$ hydriert (V) .....	143°	28°	50°
Sorbinsäureester mit Natrium .....	143°	28°	50° <sup>1)</sup>

Man kann hiernach bei 1 Mol. Wasserstoffanlagerung an die 3-fache Bindung nur durch Änderung der Reaktionstemperatur nach Belieben zwei Raum-Isomere gewinnen. In unserem Institut haben Hr. Prof. Y. Inoue und Hr. H. Yukawa aus Stearolsäure durch Hydrierung mit Platinschwarz und 1 Mol. Wasserstoff bei  $-20^{\circ}$  Elaidinsäure (*trans*-Form) und bei  $100^{\circ}$  Ölsäure (*cis*-Form) in guter Ausbeute hergestellt.

Wir dürfen auf Grund obiger Ergebnisse wohl mit Recht annehmen, daß der in der Natur vorkommende Blätteralkohol Hexen-(3)-ol-(1) die *trans*-Form besitzt und durch katalytische Hydrierung von Hexin-(3)-ol-(1) bei tieferer Temperatur synthetisch gewonnen werden kann. Ebenso läßt sich das *cis*-Hexen-(3)-ol-(1), das Raum-

Isomere des Blätteralkohols, synthetisch aus Sorbinsäureester durch Reduktion mit Natrium sowie aus Hexin-(3)-ol-(1) durch Hydrierung bei hoher Temperatur erhalten. Wenn daher die Hydrierung des Hexinols mit 1 Mol. Wasserstoff bei mittlerer Temperatur durchgeführt wird, so muß man ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Hexen-(3)-ol-(1) gewinnen. Wir haben die Hydrierung des Hexinols mit Palladium-Bariumsulfat und 1 Mol. Wasserstoff vorgenommen und das Reaktionsprodukt in 3,5-Dinitro-benzoat übergeführt; dabei haben wir zuerst ein Krystallgemisch vom Schmp. 38—42°, der nach wiederholtem Umlösen aus Äthanol bis auf 48° stieg, erhalten. Aus dem Filtrat des Krystallgemisches schieden sich nach Fünngen und Eiskühlung wieder Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 28° schmolzen. Hieraus geht ganz klar hervor, daß Stoll und Mitarbeiter in ihrer obengenannten Arbeit nur die höherschmelzenden Krystalle erfaßt und das Filtrat unberücksichtigt gelassen haben.

Wie wir früher beschrieben haben, läßt der Geruch bei beiden raumisomeren Hexenolen einen deutlichen Unterschied erkennen, was man bei den aus dem entsprechenden krystallinen Ester zurückgewonnenen Präparaten noch viel deutlicher beobachten kann. Unser reines synthetisches *trans*-Hexen-(3)-ol-(1) (IV) riecht gerade wie der natürliche Blätteralkohol<sup>5)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche.

Hexin-(3)-ol-(1) (III) aus Blätteralkohol (I).

3,4-Dibrom-hexanol (II): 100 g roher Blätteralkohol wurden in 1 l Äther unter Eiskühlung mit 400 g Brom behandelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt fraktioniert. Der Hauptteil siedete bei 119—122°/6 mm. Ausb. 161.2 g (62% des angewandten Rohhexenols).

3,4-Dibrom-hexanol-4'-jod-diphenylurethan: 0.1 g 3,4-Dibromhexanol wurde mit 0.2 g 4'-Jod-diphenyl-isocyanat in 10 ccm Benzol gekocht. Das erhaltene Urethan wurde aus Äthanol umgelöst. Schmp. 127°. Ausb. 0.2 g.

2.513 mg Sbst.: 3.577 mg CO<sub>2</sub>, 0.817 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>.O.OC.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.J (581). Ber. C 39.24, H 3.44. Gef. C 38.82, H 3.63.

Monobromhexenol: 5 g Dibromhexanol wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 7 g KOH in 7 ccm Wasser tropfenweise versetzt, wobei sich KBr ausschied. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit 100 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert, wobei Monobromhexenol bei 68—69°/3 mm überging. Ausb. 2.5 g (70.6% d. Th.).

Monobromhexenol-allophanat: 0.3 g Monobromhexenol wurden mittels Cyanursäure in Allophanat übergeführt. Nach dem Umlösen aus Chloroform schmolz es bei 171°. Ausb. 0.35 g.

3.102 mg Sbst.: 4.134 mg CO<sub>2</sub>, 1.453 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br.O.OC.NH.CO.NH<sub>2</sub> (265). Ber. C 36.22, H 4.90. Gef. C 36.34, H 5.24.

Hexin-(3)-ol-(1) (III): 3.8 g Monobromhexenol wurden mit alkohol. Kali (5 g KOH, 5 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol) versetzt und

<sup>5)</sup> In dieser Hinsicht haben sich die Schweizer Forscher wie folgt ausgedrückt: „L'odeur de notre hexénol, bien que très proche de celle du produit naturel, a tout de même une note nettement différente. Nous attribuons ce fait à certaines impuretés qui influencent l'odeur du produit naturel aussi bien que celle du produit synthétique“ (Helv. chim. Acta **21**, 1544 [1938]).

auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung 5 Stdn. gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Kaliumbromids wurde das Reaktionsprodukt mit 100 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus dem äther. Auszug wurde durch Fraktionieren ein bei 69—71°/16 mm siedender Anteil gewonnen. Ausb. 1.5 g (72% d. Th.). Dieses Hexinol zeigte in der Flamme keine Halogen-Reaktion mit Kupferoxyd, roch schwach und absorbierte Brom sehr heftig.

Hexin-(3)-ol-(1)-allophanat: 1.3 g Hexinol wurden in 20 ccm Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit überschüssiger Cyanursäure gesättigt. Nach dem Aufbewahren während einiger Tage im Eisschrank wurde das Reaktionsprodukt von Benzol durch Abdampfen befreit und aus Chloroform umgelöst. Hierbei schied sich das Allophanat in farblosen Blättchen aus. Ausb. 2.0 g (82% d. Th.). Schmp. 187°.

2.052 mg Sbst.: 3.915 mg CO<sub>2</sub>, 1.278 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·O·OC·NH·CO·NH<sub>2</sub> (184). Ber. C 52.17, H 6.51. Gef. C 52.02, H 6.96.

Hexin-(3)-ol-(1)-3.5-dinitro-benzoat: 0.1 g Hexinol in 5 ccm Benzol wurde zusammen mit 0.25 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin unter Rückfluß 1 Stde. gekocht, wobei das Hexinol-dinitrobenzoat in schwach gelben Nadeln auskrystallisierte, die aus Alkohol umgelöst wurden. Ausb. 0.28 g (95% d. Th.). Schmp. 72°.

2.490 mg Sbst.: 4.866 mg CO<sub>2</sub>, 0.918 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·O·OC·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (292). Ber. C 53.42, H 4.10. Gef. C 53.29, H 4.12.

Hexin-(3)-ol-(1)-anthrachinon-β-carbonsäureester: 0.1 g Hexinol in 10 ccm Benzol wurde mit 0.27 g Anthrachinon-β-carbonsäurechlorid und einigen Tropfen Pyridin auf dem Wasserbad 1 Stde. gekocht. Aus dem Reaktionsprodukt wurde das Benzol abgedampft und der Rückstand ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde zum Entfernen der freien Säure mit Sodalösung einmal nachgewaschen und eingedampft, wobei sich gelbe Nadeln ausschieden, die mit Alkohol gereinigt wurden und bei 129° schmolzen.

3.001 mg Sbst.: 8.379 mg CO<sub>2</sub>, 1.445 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>·O·OC·C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (332). Ber. C 75.90, H 4.81. Gef. C 76.14, H 5.39.

#### Zurückgewinnung des Hexinols aus Ester.

Wenn man die oben beschriebenen drei Ester-Derivate von Hexinol mit Alkali verseift und gleichzeitig einer Wasserdampfdestillation unterwirft, so vermag man erstmalig recht reines, einheitliches Hexinol zu gewinnen. Zu diesem Zweck eignet sich das Allophanat am besten, dann das Dinitrobenzoat. 2.83 g Hexinol-allophanat wurden mit 30 ccm 2-n. KOH versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Anfangs befanden sich im Destillat einige Tropfen Hexinol, die sich aber sofort auflösten. Das klare Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Die äther. Auszüge wurden vorsichtig abgedampft und das zurückgebliebene Öl fraktioniert, wobei der Hauptteil bei 66—67°/13 mm überdestillierte. Ausb. 1.41 g (93% d. Th.). Das so zurückgewonnene Hexinol geht durch Veresterung mit Cyanursäure wieder in dasselbe Allophanat vom Schmp. 187° über. Das Hexinol wird demnach beim Verseifen nicht verändert.

#### Oxydation des Hexinols mit KMnO<sub>4</sub>.

1 g reines Hexinol wurde in 30 ccm Wasser gelöst, mit 3.5 g gepulvertem KMnO<sub>4</sub> in kleinen Portionen versetzt und auf 70° erwärmt. Nach dem Ent-

färben des  $\text{KMnO}_4$  wurde das Mangandioxyd abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Danach wurde das Destillat mit  $\text{KOH}$  neutralisiert und bis zur Trockne abgedampft. Das so gewonnene Kaliumsalz wurde in 80-proz. Alkohol gelöst und mittels *p*-Jodphenacylbromids in den *p*-Jodphenacylester übergeführt, der, aus Petroläther umkrystallisiert, bei  $97^\circ$  schmolz. (Mischschmp. mit Propionsäure-*p*-jodphenacyl-ester:  $97^\circ$ .)

#### Synthese des Hexinols nach Stoll und Rouvé.

Nach Stolls Vorschrift haben wir aus 360 g Methyläthylketon 3.2 g Hexinol gewonnen, das zur Identifizierung mit unserem aus Blätteralkohol gewonnenen Hexinol in die drei entsprechenden krystallinischen Ester übergeführt wurde.

Allophanat: 2.8 g Hexinol ergaben 3.2 g Allophanat vom Schmp.  $187^\circ$ . Der Schmelzpunkt des Gemisches mit unserem Hexinolallophanat zeigte keine Erniedrigung.

3.078 mg Sbst.: 5.908 mg  $\text{CO}_2$ , 1.890 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{OC.NH.CO.NH}_2$  (184). Ber. C 52.17, H 6.52. Gef. C 52.34, H 6.87.

3.5-Dinitro-benzoat: 0.2 g Hexinol ergaben 0.32 g Ester, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde und dann bei  $71^\circ$  schmolz. Das Gemisch dieses Esters mit unserem oben beschriebenen Präparat schmolz bei  $71\text{--}72^\circ$ .

3.518 mg Sbst.: 6.818 mg  $\text{CO}_2$ , 1.340 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{OC.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  (292). Ber. C 53.42, H 4.10. Gef. C 53.40, H 4.26.

Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester: 0.2 g Hexinol lieferten 0.39 g Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester vom Schmp.  $126^\circ$ , der ohne weitere Reinigung mit unserem Präparat (Schmp.  $129^\circ$ ) gemischt wurde. Das Gemisch schmolz bei  $126\text{--}128^\circ$ .

2.316 mg Sbst.: 6.395 mg  $\text{CO}_2$ , 1.003 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{OC.C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2$  (332). Ber. C 75.90, H 4.81. Gef. C 75.30, H 4.85.

#### Hydrierung von Hexin-(3)-ol-(1).

Hydrierung bei tiefer Temperatur (IV): 2 g Hexinol in 60 ccm Äther wurden mit 0.4 g  $\text{Pd-BaSO}_4$  versetzt und mit einer Kältemischung auf  $-18^\circ$  gekühlt. Durch Einleiten von Wasserstoff in den Kolben wurde das Hexinol hydriert. In 10 Min. hatten 2 g Hexinol 472 ccm Wasserstoff (1 Mol.  $\text{H}_2 = 457$  ccm) aufgenommen, wonach die Reaktion sofort unterbrochen wurde. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde der Äther vorsichtig abgedampft. Das zurückgebliebene Öl roch nach Blätteralkohol. Es wurde in Benzol gelöst und in 3.5-Dinitro-benzoat übergeführt. Rohausb. 5.8 g (97% d. Th.). Das Rohprodukt wurde zunächst aus Äthanol und dann aus Methanol umgelöst, wonach es genau bei  $49^\circ$  schmolz. Ausb. 5.3 g. Das aus diesem Ester und dem früher aus Blätteralkohol gewonnenen 3.5-Dinitro-benzoat (Schmp.  $49^\circ$ ) bereitete Gemisch zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus 4 g des so erhaltenen 3.5-Dinitro-benzoats wurde durch Verseifung und Destillation das freie reine Hexenol zurückgewonnen, welches nach reinem Blätteralkohol roch. Ausb. 1.3 g (96% d. Th.).

Es wurden nun auch das Allophanat und der Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester dieses reinen Hexenols hergestellt. Die Schmelzpunkte beider Ester

stimmten mit denen der entsprechenden Derivate des Blätteralkohols überein und zwar schmolz das Allophanat bei 146°, der Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester bei 68°, wie wir früher mitgeteilt haben.

Hydrierung bei 100°(V): 2 g Hexinol und 30 ccm Xylol wurden in einen doppelwandigen Hydrierungskolben gegeben; es wurde dann Wasserstoff in den Kolben eingeleitet und gleichzeitig dieser mit kochendem Wasser umspült. Nach einigen Minuten wurden 0.4 g Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator in einem Röhrchen zugegeben und durch Schütteln die Reaktion in Gang gesetzt, wobei in etwa 10 Min. 470 ccm Wasserstoff (1 Mol. H<sub>2</sub> = 457 ccm) absorbiert wurden. Hierauf wurde das Schütteln eingestellt und statt des kochenden Wassers kaltes Wasser in den Außenraum des Kolbens eingeleitet. Von dem abgekühlten Reaktionsprodukt wurde der Katalysator abfiltriert und mit Benzol nachgewaschen. Das Reaktionsprodukt in Xylol-Benzol-Lösung wurde mit 5 g 3.5-Dinitro-benzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin versetzt und in seinen Ester umgewandelt. Dieser schied sich dick halbflüssig aus, wurde aber aus Petroläther unter Eiskühlung in schwach gelben Nadeln erhalten. Schmp. 28°. Ausb. 4.9 g. Dieser Ester wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem Ester aus Hexenol identifiziert, welches früher aus Sorbinsäureester durch Natrium-Reduktion hergestellt und von uns als *cis*-Hexen-(3)-ol-(1) angesprochen wurde.

3.910 mg Sbst.: 7.674 mg CO<sub>2</sub>, 1.733 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.O.OC.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (294). Ber. C 53.07, H 4.78. Gef. C 53.52, H 4.96.

Aus 4 g dieses bei 28° schmelzenden Esters wurde *cis*-Hexen-(3)-ol-(1) durch Verseifen freigemacht. Ausb. 1.26 g (92% d. Th.). Das reine freie *cis*-Hexenol roch wie das aus Sorbinsäureester erhaltene, zeigte aber einen deutlichen Unterschied von dem Geruch des Blätteralkohols.

Das Allophanat und der Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester dieses *cis*-Hexen-(3)-ols-(1) wurden in üblicher Weise hergestellt und schmolzen bei 143° bzw. bei 50°. Mischproben von den betreffenden Estern beider *cis*-Hexenole zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung.

Hydrierung bei 50°: 2 g Hexinol in 30 ccm Benzol wurden bei 50° durch gleiche Behandlung wie bei der 100°-Hydrierung katalytisch hydriert; nach der Aufnahme von 470 ccm Wasserstoff (1 Mol. H<sub>2</sub> = 457 ccm) wurde die Reaktion unterbrochen. Das Reaktionsprodukt wurde direkt in 3.5-Dinitro-benzoat übergeführt, wobei sich ein Gemisch von Krystallen und zähflüssigem dickem Öl abschied. Als man dieses Gemisch mit Petroläther umlöste, schied sich eine Krystallmasse ab. Schmp. 38—42°. Nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol schmolzen die Krystalle genau bei 48°. Ausb. 1.5 g. Aus dem Petrolätherfiltrat gewannen wir nach dem Einengen des Lösungsmittels durch Eiskühlung feine Nadeln, die, einmal mit Petroläther gereinigt, bei 28° schmolzen. Ausb. 1.8 g.

Vollkommene Hydrierung: 1 g Hexinol in Äther wurde mit 0.2 g Pd-BaSO<sub>4</sub> vollkommen hydriert, wobei in 20 Min. 400 ccm Wasserstoff aufgenommen wurden; die Absorption der übrigen 60 ccm nahm dann viel längere Zeit in Anspruch. Das Reaktionsprodukt wurde gleich in das 3.5-Dinitrobenzoat übergeführt. Dieses schmolz bei 59—60° und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem *n*-Hexanol-3.5-dinitro-benzoat gut überein (Mischprobe).

2.790 mg Sbst.: 5.410 mg CO<sub>2</sub>, 1.421 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.O.OC.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (296). Ber. C 52.52, H 5.40. Gef. C 52.88, H 5.70.