

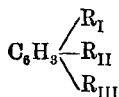
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Christiania.

Über einige höhere Benzolhomologe;

von

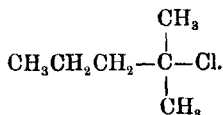
Erling Schreiner.

Durch eine Verknüpfung der Reaktionen von Barbier-Grignard und Friedel-Craftts läßt sich eine ganze Reihe neuer Synthesen voraussehen. So habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Bödtker die genannten Reaktionen zur Darstellung einiger Benzolhomologe vom Typus



benutzt.

Dimethyl-n-propylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde in bekannter Weise aus n-Propylmagnesiumbromid und Aceton erhalten. Hier, wie bei den nachfolgenden Synthesen, wird die Ausbeute an Carbinol durch einen Überschuß des Grignardschen Reagens wesentlich vergrößert. Das Carbinol, vom Siedep. 120° bis 125°, wurde unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich das Chlorid bald abschied. Es wurde vom gebildeten Wasser getrennt und durch Zuleiten von trockener Kohlensäure und Stehenlassen über Natronkalk im Exsikkator von überschüssigem Chlorwasserstoff befreit. Alsdann wurde unter Anwendung des Destillationsaufsatzes von Vigreux fraktioniert. Das so erhaltene Chlorid siedete bei 110°—113°.

	Berechnet für $C_8H_{13}Cl$:	Gefunden:
Cl	29,41	28,83 %.

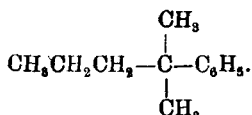
Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^{\circ}} = 1,41476$, sein spezifisches Gewicht $d_{40}^{15^{\circ}} = 0,8678$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 34,77.$$

Berechnet für $C_8H_{13}Cl$: $R_m = 34,67$.

Das Chlorid ist, ebenso wie die anderen später beschriebenen tertiären Chloride, ziemlich unbeständig. Es spaltet nach einiger Zeit Chlorwasserstoff ab; daher die etwas niedrigen Zahlen bei den Chlorbestimmungen.

Dimethyl-n-propylphenylmethan,



Dieses tertiäre Hexylbenzol wurde in üblicher Weise¹⁾ nach Friedel-Crafts dargestellt. Auf 1 Mol. Chlorid kommen etwa 10 Mol. Benzol und möglichst wenig Aluminiumchlorid, in diesem Falle ungefähr 20 % des angewandten Alkylchlorids. Aus 75 g Chlorid wurden 50 g Kohlenwasserstoff vom Siedep. 205° – 206° erhalten.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}$:	Gefunden:
C	88,81	88,57 %
H	11,19	11,85 „.

0,7000 g Substanz, in 20,65 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $1,000^{\circ}$.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}$:	Gefunden:
M	162,1	169,1.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^{\circ}} = 1,49554$, sein spezifisches Gewicht $d_{40}^{10^{\circ}} = 0,8796$. Die molekulare Refraktion ist somit:

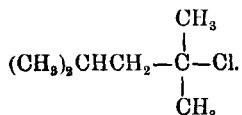
$$R_m = 53,79.$$

Berechnet für $C_{13}H_{18}$: $R_m = 54,05$.

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 81, 558.

Der Kohlenwasserstoff bildet, ebenso wie die unten beschriebenen, eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit.

Dimethylisobutylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde aus Isobutylmagnesiumbromid und Aceton erhalten, Siedep. 130° — 133° . Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entstand das Chlorid, Siedepunkt 126° — 127° .

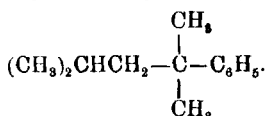
	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$:	Gefunden:
Cl	26,35	25,66 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,50} = 1,42015$, sein spezifisches Gewicht $d_{40}^{10} = 0,8650$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 39,27.$$

$$\text{Berechnet für } \text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}: R_m = 39,38.$$

Dimethylisobutylphenylmethan,



Dieses tertiäre Heptylbenzol wurde gerade so wie das oben beschriebene Hexylbenzol dargestellt. Siedep. 218° .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$:	Gefunden:
C	88,56	88,33 %
H	11,44	11,29 „.

0,3386 g Substanz. in 20,65 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,478^\circ$.

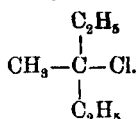
	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}$:	Gefunden:
M	176,2	171,5.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,50} = 1,49383$, sein spezifisches Gewicht $d_{40}^{15} = 0,8741$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 58,67.$$

$$\text{Berechnet für } \text{C}_{13}\text{H}_{20}: R_m = 58,65.$$

Methyldiäthylchlormethan,



Das entsprechende Carbinol wurde durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Äthylacetat und Spaltung des gebildeten Komplexes durch wäßrige Schwefelsäure erhalten. Siedep. $120^\circ - 123^\circ$. Durch Sättigung mit Chlorwasserstoff entstand das Chlorid, Siedep. 116° . Butlerow gibt den Siedepunkt 110° an.

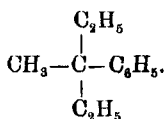
	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$:	Gefunden:
Cl	29,41	29,85 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^\circ} = 1,42315$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{14^\circ} = 0,8893$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 34,53.$$

$$\text{Berechnet für } \text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}: R_m = 34,67.$$

Methyldiäthylphenylmethan,



Dieser, mit dem oben beschriebenen Hexylbenzol isomere Kohlenwasserstoff wurde in ganz analoger Weise nach Friedel-Crafts dargestellt. Siedep. $204^\circ - 206^\circ$.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:	Gefunden:
C	88,81	88,17 %
H	11,19	10,89 „.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{16,5^\circ} = 1,49724$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^\circ}^{15^\circ} = 0,8773$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 54,09.$$

$$\text{Berechnet für } \text{C}_{12}\text{H}_{18}: R_m = 54,05.$$

Triäthylchlormethan, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$.

Das entsprechende Carbinol wurde aus Äthylmagnesiumbromid und Äthylpropionat dargestellt. Nach Weigert¹⁾ liegt

¹⁾ Ber. 36, 1009.

296 Schreiner: Über einige höhere Benzolhomologe.

sein Siedepunkt bei 142° . Da es aber schon bei dieser Temperatur Wasser abspaltet, wurde das rohe Carbinol ohne weitere Reinigung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Fraktionieren des Reaktionsproduktes wurde das Chlorid ziemlich leicht erhalten. Siedep. 143° — 144° .

	Berechnet für $C_7H_{15}Cl$:	Gefunden:
Cl	26,35	25,68 %.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{25^{\circ}} = 1,43276$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,8644$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 40,44.$$

Berechnet für $C_7H_{15}Cl$: $R_m = 39,38$.

Triäthylphenylmethan, $(C_2H_5)_3C-C_6H_5$.

Dieser, mit dem oben beschriebenen Heptylbenzol isomere Kohlenwasserstoff wurde genau in derselben Weise erhalten. Siedep. 220° — 222° .

	Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
C	88,56	88,08 %
H	11,44	11,18 „.

0,6894 g Substanz, in 20,90 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0,968^{\circ}$.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
M	176,2	170,4.

Sein Brechungsindex ist $n_{[D]}^{25^{\circ}} = 1,49211$, sein spezifisches Gewicht $d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} = 0,8656$. Die molekulare Refraktion ist somit:

$$R_m = 58,89.$$

Berechnet für $C_{13}H_{20}$: $R_m = 58,65$.