

kann. Dies war ja auch der Grund für seine größere Eisähnlichkeit. Oberhalb 225° C sollten die Kräfte in der Flüssigkeit zwischen den D₂O-Molekülen kleiner sein. Dies hatten wir auch aus den kritischen Daten geschlossen. Alle Schlüsse stützen also einander.

Lediglich bei den Flüssigkeitsvolumina läßt der Mangel an Meßdaten in dem Gebiet, in welchem die zwischenmolekularen Kräfte sich im eben besprochenen Sinne ändern, die Möglichkeit offen, daß die kleiner werdenden Kräfte im Verein mit den kleineren Kernabständen in der D₂O-Molekel dazu führen, daß in einem begrenzten Temperaturbereich doch das Molvolumen des flüssigen D₂O kleiner als das des H₂O wird.

5. Zusammenfassung

Wir können also schließlich sagen, daß die Hauptfragen, auf die wir gestoßen sind, — nämlich weshalb die weniger dichte Tridymitstruktur im Eis die stabilere ist, weshalb das Molvolumen des schweren Wassers größer als das des leichten ist, weshalb seine kritische Temperatur die tiefere ist, und endlich weshalb die Dampfvolumenunterschiede bei 225° C ihr Vorzeichen wechseln,

— ebenso wie die bekannten anderen Anomalien des Wassers — stets auf die Frage nach den zwischen den Wassermolekülen wirkenden Kräften führen. Ihr Hauptteil führt von den stark gerichteten Wasserstoffbindungen her. Bei tieferen Temperaturen wirken sie zwischen den langsam rotierenden D₂O-Molekülen stärker als in H₂O. Ist die Rotation bei hoher Temperatur hoch angeregt, so werden die Kräfte zwischen den D₂O-Molekülen die kleineren. Die Volumenvergrößerung des Eises folgte daraus, daß eine besonders stabile Wasserstoffbindung entsteht, wenn die Wasserstoffatome auf den geraden Verbindungslien zwischen den O-Atomen liegen.

Die bekannten, mit der Struktur zusammenhängenden, merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Wassers sind also in erster Linie eine Folge der zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen. Sie zeichnen die H₂O-Molekel vor anderen ähnlich gebauten Molekülen, wie z. B. H₂S, aus, deren kondensierte Phase sich ja völlig anders verhält und nichts von der strukturellen Verwandtschaft mit der Wassermolekel verrät.

Eingeg. 10. Februar 1947. [A 23]

Über die Ramanspektren einiger alkyl-substituierter Benzole

Von H. FROMHERZ und H. BUEREN, Heidelberg*

Bei unseren raman-analytischen Untersuchungen des Aromatenanteils von Benzinen traten wiederholt in den Spektren besonders der höher siedenden Fraktionen Frequenzen auf, die zu keinem Kohlenwasserstoff mit bereits bekanntem Spektrum gehörten. Auf Grund der Gesetzmäßigkeiten des Ramanspektrums und des Siedebereiches der Fraktionen ließen sich in jedem Falle mit großer Wahrscheinlichkeit diejenigen Kohlenwasserstoffe angeben, welche für diese Frequenzen verantwortlich waren¹⁾. Zur Bestätigung solcher Voraussagen mußten aber diese Stoffe synthetisiert und ihre Ramanspektren vermessen werden. Da die in diesem Zusammenhang gewonnenen Spektren von praktischem und theoretischem Interesse sind, werden sie hier mitgeteilt, kurz diskutiert und die Gewinnung der Reinsubstanzen, die sich am zweckmäßigsten erwiesen hat, so beschrieben, daß die Beschreibung als Darstellungsvorschrift dienen kann.

Durch die Ermittelung dieser Spektren ist es nunmehr möglich, die vollständige Ramananalyse von Aromatenmischungen bis hinauf zur Siedegrenze von ca. 190°C. auszuführen. Eine Gesamtanalyse von noch höher siedenden Mischungen ist schon allein durch die große Zahl ähnlicher Isomeren fast unmöglich.

Zur Aufnahme bildeten wir nach dem Vorbild der französischen Schule den luftgekühlten Hg-Brenner mit Hilfe von Kondensorlinsen und Hohlspiegel in das Ramanrohr ab und zerlegten das Streulicht im Dreiprismen-Spektrographen von Zeiß. Durch Verwendung eines NaNO₂-Filters ergab sich ein einfaches, nur von Hg 4358 angeregtes Ramanspektrum. Die Substanzen wurden vor der Aufnahme im CO₂-Strom über Tierkohle destilliert und lieferten gute Spektren. Die Belichtungszeit betrug bei Verwendung von Agfa-Spektral-Blau-Ultrarapid-Platten 2 Stunden. Die Ausmessung erfolgte mit dem Abbe-Komparator von Zeiß. Die Dispersionskurve war mit Hilfe des Cu-Bogenspektrums ermittelt worden und wurde auf jeder Platte durch Aufnahme eines die halbe Spaltbreite erfüllenden Cu-Bogens nachgeprüft bzw. korrigiert. Für die Frequenzen der scharfen Linien ist eine Genauigkeit von 1 bis 2 cm⁻¹ anzunehmen. Von jeder Substanz wurden 2 Spektren gemessen und die Werte gemittelt. Die C-H-Frequenzen um 3000 cm⁻¹ wurden nicht bestimmt, weil sie für die analytische Aufgabe ohne Bedeutung waren. Eine nachträgliche, in Hinsicht auf die Publikation erwünschte Bestimmung war aus äußeren Gründen nicht mehr möglich.

In Tabelle 1 sind die Spektren von 10 disubstituierten Benzolkohlenwasserstoffen verzeichnet. Die Zahlen in Klammer bedeuten geschätzte, relative Intensitäten, d bedeutet diffuse, b breite Linie. Bei der Zuordnung der Frequenzen zu den einzelnen Molekelschwingungen hielten wir uns an K. W. F. Kohlrausch²⁾.

Hierbei bedeutet allgemein:

- ✓ Valenzschwingung, d. h. Beanspruchung der Federkräfte in Richtung der chemischen Bindung (Dehnung),
- ✗ Deformationsschwingung in Richtung der Molekalebene,

γ Deformationsschwingung senkrecht zur Molekalebene.

Die beiden Deformationsschwingungen bedingen eine Beanspruchung der Federkräfte senkrecht zur chemischen Bindung (Biegung).

ν (C-C) zeigt eine Valenzschwingung einer C-C-Bindung im Substituenten an.

δ (C-C) zeigt eine Deformationsschwingung einer C-C-Bindung im Substituenten an.

δ (CH₃) zeigt eine C-H Deformationsschwingung im Substituenten an.

δ (C-H) zeigt eine C-H Deformationsschwingung des Benzolkerns in seiner Ebene an.

Die C-Gerüstschaning des Benzolkerns und der unmittelbar am Benzolkern substituierten C-Atome werden üblicher Weise unabhängig davon, ob es sich um Valenz- oder Deformationsschwingungen handelt — mit ω₁ bis ω₁₃ durchnummeriert; jede einzelne dieser Schwingungen stellt eine charakteristische, genau beschreibbare Schwingung dar. Sie sind alle für Benzol, Toluol und für die drei Xylole in der oben zitierten Abhandlung von Kohlrausch auf Seite 69 anschaulich abgebildet; z. B. stellt ω₄ die totalsymmetrische Schwingung dar, die eine Polarisation der zugehörigen Ramanfrequenz bedingt.

ω₄, ω₅, ω₆, ω₇, ω₈, ω₉, ω₁₁, ω₁₃ sind ν (Valenz)-Schwingungen, ω₃, ω₁₀, ω₁₂ sind δ-(Deformations)-Schwingungen.

Ein mehrfacher Index an einem ω, z. B. ω_{7,8,9}, bedeutet, daß ω₇, ω₈, und ω₉ die gleiche Frequenz besitzen (also miteinander entartet sind).

Tabelle 1
Raman-Spektren von 10 Alkyl-disubstituierten Benzolen

Schwingung	m-Äthyltoluol	m-n-Propyltoluol	m-Diäthylbenzol	m-tert. Butyltoluol
γ	214 (6)	212 (2)		135 (10b)
	262 (1)	236 (1)		211 (8)
	310 (2d)	273 (1)		221 (8)
	414 (1d)	312 (2)	295 (1)	295 (1)
			413 (1)	324 (1)
			448 (2)	464 (1)
ω ₁	505 (3)	505 (1)	508 (4)	525 (3)
ω ₂	523 (7)	526 (7)	545 (2)	544 (6)
ω ₄	580 (2)	600 (1d)		585 (2)
ν (C-C)	718 (10)	715 (5)	714 (9)	689 (12)
	786 (1)	736 (5)		
ν (C-C)			842 (1)	
	896 (2)	850 (1)	859 (1)	
		886 (1)	898 (2)	892 (2)
ω ₃	999 (12)	1000 (10)	1004 (10)	1002 (14)
δ (C-H)	1062 (3)	1036 (3)	1066 (5)	
	1094 (3)	1099 (3)	1102 (3)	1095 (2)
ω ₁₁	1168 (2)	1169 (2)	1173 (4)	1179 (2)
ω ₆	1245 (6)	1248 (5)	1235 (7)	1205 (8)
δ (CH ₃)	1286 (1)	1288 (3)		1279 (3)
	1324 (3)	1336 (3)	1328 (5)	
	1376 (5)	1378 (4)	1377 (2)	1378 (2)
	1446 (6)	1447 (6)	1447 (6)	1440 (2)
ω _{7,8,9}	1589 (6)	1594 (5)	1596 (4)	1589 (1)
	1607 (7)	1609 (6)	1611 (7)	1607 (4)

* Unter Mitarbeit von L. Thaler.

¹⁾ H. Fromherz (gemeinsam mit H. Bueren u. L. Thaler), Z. Elektroch. angew. physik. Chem. 49, 444 [1943].

²⁾ Physik. Z. 37, 58 f. [1936].

Schwingung	p-n-Propyltoluol	p-Diäthylbenzol	p-tert. Butyltoluol
δ (C-C)	ω_{10} 300 (4)		296 (2)
	ω_1 350 (3)	373 (3)	324 (2)
	{ 388 (1)		364 (3)
	407 (2)	452 (1)	408 (2d)
	{ 464 (2d)	502 (1)	455 (1)
	482 (1)		497 (4)
		589 (1)	
		643 (6)	643 (5)
ν (C-C)	ω_2 643 (6)	634 (7)	
	ω_4 803 (7)	799 (10)	796 (10)
	ν (C-C) 837 (8)	814 (3d)	843 (3)
	895 (2)	894 (1)	
ν (C-C)	1040 (5)	964 (5)	926 (5)
	1095 (3)	1064 (6)	1113 (7)
		1198 (8)	
δ (C-H)	1185 (4)	1187 (7)	1197 (6)
	1204 (8)		1213 (6)
δ (CH ₃)	{ 1290 (2d)	1244 (1)	1266 (2)
	1341 (3)	1325 (4)	1313 (2)
	1383 (5)	1379 (1)	1381 (4)
	1408 (1)		
	1446 (5)	1446 (7)	1451 (5)
	1585 (2)	1570 (0)	1462 (6)
$\omega_{7,8,9}$	1620 (10)	1618 (9)	1617 (6)

Zu Tabelle 1

Schwingung	o-n-Propyltoluol	o-Diäthylbenzol	α -Methylhydrinden
γ	{ 194 (2)		
	264 (1)	244 (0)	213 (6b)
		287 (1)	
		332 (1)	
	δ (C-C)	345 (1)	355 (0)
		476 (1)	444 (0)
		527 (0)	507 (4)
		546 (5)	522 (4)
ω_2	585 (3)	585 (3)	574 (0)
	605 (3)		
		659 (0)	
	ν (C-C)	713 (6)	714 (3)
		739 (4)	733 (6)
		761 (4)	751 (2)
		787 (1)	794 (1b)
ω_4	892 (2)	900 (0)	5er Ring
	987 (1)	960 (3)	
	1035 (8)	1030 (5)	1018 (10)
	1067 (2)	1058 (4)	1056 (1)
	1161 (5)	1157 (2)	1153 (3)
			1193 (2)
			1211 (5)
			1258 (1)
δ (C-H)	1219 (7)	1209 (5)	1211 (5)
	1281 (2d)	1254 (1)	1258 (1)
	1346 (2d)	1322 (2)	1330 (3b)
	1381 (3)	1385 (1)	1376 (0)
	1446 (5)	1452 (3)	1438 (3)
		1491 (1)	1453 (3)
	1580 (3)	1580 (2)	1586 (4)
	1608 (7)	1603 (5)	1606 (4)

Zu Tabelle 1

Die 1. c. S. 72 erörterte, die Höhe der Frequenz ω_4 betreffende Gesetzmäßigkeit $\omega_4^2 = A + B\omega_0^2 (CX)$ ist auch für die hier vorliegenden komplexen Substituenten hinreichend erfüllt. Aus der entsprechenden Beziehung für monosubstituierte Benzole mit $A = 0,350 \times 10^6$; $B = 0,239$ (1. c. S. 68) und den bekannten ω_4 -Frequenzen von Äthyl-, n-Propyl- und tert. Butylbenzol (767, 743 und 703 cm⁻¹) ergeben sich für die Bindungen C-C₂H₅, C-n-C₃H₇, C-tert. C₄H₉ der Reihe nach die ω_0 -Werte 1000, 920, 779 cm⁻¹. Daraus folgt mit den A- und B-Werten der disubstituierten Benzole, für Y = CH₃ (vgl. 1. c. S. 73; Tabelle IX):

für o - Äthyltoluol	ω_4	714 (gemessen 721)
für m - ,	ω_4	710 (,, 718)
für p - ,	ω_4	826 (,, 821)
für o - n - Propyltoluol	ω_4	703 (,, 713)
für m - ,	ω_4	700 (,, 715)
für p - ,	ω_4	815 (,, 803)
für m-tert. Butyltoluol	ω_4	681 (,, 689)
für p - ,	ω_4	800 (,, 796)

Für das noch nicht gemessene o-tert. Butyltoluol ist $\omega_4 = 677$ zu erwarten³⁾.

³⁾ Es wurde versucht, o-tert. Butyltoluol in Nacharbeitung der einzigen bekannten Beschreibung (J. Kozak, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1906 S. 407) herzustellen (Bromierung von tert. Butylbenzol, Fittig-Synthese mit Methyljodid und Na). Das hiernach erhaltenes Produkt hatte mit dem in der Literaturstelle beschriebenen Präparat übereinstimmende physikalische Daten, insbesondere den gleichen, unverständlich tiefen Sdp. von 171°C (m-Produkt 187°; p-Produkt 191—192°C !!). Die Ramanuntersuchung zeigte aber, daß das Produkt aus tert. Butylbenzol mit wenigen Prozent p-tert. Butyltoluol bestand. Demnach ist o-tert. Butyltoluol aus der Liste bekannter Kohlenwasserstoffe zu streichen; z. B. im Beilstein; Science of Petroleum 2, Nr. 428, S. 1336; A. L. Ward u. S. S. Kurtz jun., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 559 [1938]; G. Egloff u. A. v. Grosse: Physical Constants of Mononuclear Hydrocarbons. U. O. P. Booklet Nr. 217. Chicago [1938].

Die starke Frequenz 736 im Spektrum des m-n-Propyltoluols gehört vermutlich zu einer Schwingung, an der zur Hauptsache die Seitenkette beteiligt ist, ebenso 739 in der o- und 837 in der p-Verbindung. Sie entsprechen den zwischen 800 und 815 cm⁻¹ liegenden starken Linien der n-Alkylbenzole von n-Propylbenzol an aufwärts, welche auch bei Sekundär- und Isobutylbenzol auftreten und bei allen Monoalkylbenzolen mit mindestens drei hintereinanderliegenden C-Atomen in der Seitenkette zu erwarten sind. Die genannten Frequenzen der Propyltoluole müßten demnach u. a. auch in den (noch nicht gemessenen) Spektren der iso-, Sekundär- und n-Butyltoluole erscheinen. Die Frequenz um 1065 cm⁻¹ ist für die äthylsubstituierten Benzole charakteristisch, sie tritt im Äthylbenzol, den Äthyltoluolen, Diäthylbenzolen und Dimethyläthylbenzolen auf. In o-m- und p-Diäthylbenzol fällt die Frequenz 964 cm⁻¹ auf; sie wird auch von Äthylbenzol, den Dimethyläthylbenzolen und von p-Äthyltoluol geliefert, dagegen einzigartigerweise nicht von m- und o-Äthyltoluol. Die Linie bei 546 cm⁻¹ ist dem o-Äthyl- und o-n-Propyltoluol, dem o-Diäthylbenzol und vermutlich auch den höheren Homologen gemeinsam. Die δ (CH)-Schwingung bei 1170 cm⁻¹ nimmt von Ortho nach Para und in diesen Klassen mit steigendem Gewicht des Substituenten zu.

Tabelle 2 enthält die Spektren der drei möglichen Dimethyläthylbenzole vom Typ des Pseudocumols, des Dimethyläthylbenzols vom Mesitylentyp und des 1. 2. 3. 4. - Tetramethylbenzols.

1.4.-Dimethyl-2-äthylbenzol	1.2.-Dimethyl-4-äthylbenzol	1.5.-Dimethyl-2-äthylbenzol	1.3.-Dimethyl-5-äthylbenzol	1.2.3.4.-Tetramethylbenzol
287 (1)	246 (3)	218 (5)	229 (6)	268 (5)
317 (1d)	282 (1)	276 (2)	273 (4)	322 (8)
344 (2)	316 (2d)	323 (1)	330 (2)	463 (7)
433 (1)	366 (7)	372 (4)	454 (2)	479 (2)
434 (3)	425 (2d)	428 (1)	514 (5)	510 (5)
465 (6)	434 (3)	458 (3)	551 (3)	546 (2d)
536 (6)	477 (4)	483 (3)	574 (6)	581 (3d)
594 (1)	550 (5)	555 (7)	600 (1)	641 (11)
709 (5)	587 (2)		874 (1)	735 (4)
733 (5)	703 (3)	727 (7)	964 (1)	800 (1d)
806 (1d)	745 (11)	736 (7)	1000 (6)	916 (4)
899 (5)	805 (1d)	788 (1)	1034 (2)	955 (1)
965 (2)	824 (1)	827 (1d)	1067 (1)	1021 (1)
1032 (1d)	904 (5)	921 (3)	1145 (1)	1252 (10)
1063 (3)	976 (3)	964 (2)	1163 (1)	1373 (7)
1125 (1)	1063 (4)		1298 (4)	1436 (4)
1210 (1)	1121 (2)	1114 (1)	1328 (1)	1452 (4)
1241 (7)	1244 (10)	1232 (4)	1444 (3)	1586 (5)
1325 (3)	1327 (5)	1322 (3)	1609 (4)	1606 (5)
1380 (6)	1386 (7)	1378 (5)		
1446 (5)	1446 (7)	1450 (5)		
1581 (2)	1579 (3)	1580 (3)		
1621 (6)	1622 (9)	1615 (6)		

Tabelle 2

Ramanspektren von 4 Dimethyläthylbenzolen und von 1. 2. 3. 4. -Tetramethylbenzol

Bei den drei erstgenannten Spektren ist bemerkenswert, daß es trotz der zu erwarten großen Ähnlichkeit (untereinander und mit dem Spektrum des Pseudocumols) eine Anzahl von Linien gibt, an welchen jeder der drei Stoffe in einer Mischung derselben zu erkennen ist. Auch die Anwesenheit des 1. 3. - Dimethyl-5-äthylbenzols mit seinem Mesitylen-ähnlichen Spektrum ändert nichts an der Ausführbarkeit der Analyse. Die Untersuchung einer solchen Mischung durch fraktionierte Destillation würde an den geringen Siedepunktsunterschieden der 4 Stoffe scheitern.

Das Spektrum des 1. 2. 3. 4. - Tetramethylbenzols ist dem des 1. 2. 3. - Trimethylbenzols außerordentlich ähnlich. Die verwischene Struktur der Linien 546 und 581 ist durch die Koincidenz mit 641 g bzw. f der erregenden Hg-Lampe verursacht.

In Tabelle 3 sind die Ramanspektren einiger von uns hergestellter und vermessener substituierter Benzole aufgeführt, die bisher nur von je einer anderen Stelle vermessen worden sind (Frequenzen in cm⁻¹, geschätzte Intensitäten in Klammern).

Tabelle 3

Isopropylbenzol (Cumol): $\delta\nu = 311$ (8?); 461 (7?); 564 (4); 620 (8); 738 (12); 845 (2); 892 (7); 1002 (15); 1028 (8); 1086 (3); 1107 (5); 1157 (6); 1183 (6); 1213 (11); 1305 (5); 1444 (5); 1461 (5); 1588 (3); 1608 (8).
sec. Butylbenzol¹⁾: $\delta\nu = 227$ (1); 274 (0); 323 (1); 408 (0); 460 (2); 535 (1); 615 (2); 731 (3); 740 (0); 805 (1); 859 (0); 904 (1); 953 (1); 1000 (16); 1032 (6); 1057 (0); 1093 (2); 1151 (2); 1182 (1); 1208 (5); 1453 (4); 1589 (1); 1607 (6).
tert. Butylbenzol¹⁾: $\delta\nu = 326$ (2); 353 (1); 462 (1); 535 (4); 620 (3); 703 (14); 765 (0); 839 (2); 901 (1); 927 (2); 1003 (20); 1034 (10); 1116 (4); 1159 (2); 1199 (4); 1272 (2); 1392 (0); 1444 (2); 1463 (2); 1591 (2); 1604 (8).
p-Äthyltoluol²⁾: $\delta\nu = 223$ (3d); 361 (3d); 381 (0); 416 (0); 457 (4); 513 (1d); 568 (1); 642 (6); 807 (9); 821 (9); 965 (3); 1065 (5); 1100 (0 gl); 1187 (3); 1203 (8); 1324 (3d); 1380 (5); 1410 (1); 1446 (4); 1571 (0); 1618 (7).
o-Äthyltoluol¹⁾: $\delta\nu = 216$ (5); 265 (1); 293 (2); 320 (2); 396 (2); 455 (2); 492 (4); 546 (4); 581 (6); 650 (2); 721 (12); 783 (3); 863 (1); 1000 (2); 1030 (8); 1056 (8); 1158 (5); 1215 (9); 1325 (3); 1381 (5); 1450 (2); 1608 (7).
Hydrinden (Indan)³⁾: $\delta\nu = 191$ (5); 247 (2); 416 (2); 518 (9); 581 (4); 738 (7); 749 (7); 853 (7); 904 (3); 996 (3); 1023 (10); 1153 (3); 1206 (7); 1217 (6); 1264 (3); 1321 (4); 1436 (8); 1457 (1); 1587 (5); 1607 (6).
Inden⁴⁾: $\delta\nu = 198$ (5); 380 (3); 416 (2); 534 (8); 590 (9); 729 (10); 763 (4); 832 (6); 858 (6); 917 (3); 944 (5); 1018 (12); 1067 (6); 1112 (10); 1154 (3); 1204 (12); 1226 (10); 1293 (1); 1313 (4); 1364 (11); 1398 (9); 1461 (12); 1555 (15); 1593 (2); 1610 (14).

Präparatives

Die Herstellung der Präparate wurde, wenn die Literaturbeschreibungen unklar sind oder von uns vorteilhafterweise abweichend verfahren worden war, entsprechend ausführlicher beschrieben und mit Ausbeuteangaben versehen.

Isopropylbenzol: Alkylierung von Benzol + Propylen mit AlCl_3 ;

Kp. 153° C

sec. Butylbenzol: Alkylierung von Benzol + n-Butylen mit AlCl_3 :

Kp. 174° C

tert. Butylbenzol: Alkylierung von Benzol + Isobutylen mit AlCl_3

Kp. 167,5° C;

p-Äthyltoluol: Chemisch reines p-Tolidin wird nach *Bigelow* (Org. Syntheses S. 331) in schwefelsaurer Lösung diazotiert. Darauf wird die Lösung des diazotierten Amins in einen Langhalskolben eingetropft, in welchem sich eine vorher über freier Flamme 3—4 Stunden bis zur Gelbfärbung erhitzte Mischung von Kupfersulfat, Kupferspäne, Natriumbromid und verdünnter Schwefelsäure befindet, und das so entstandene p-Bromtoluol mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird alkalisch gemacht, das abgetrennte Bromtoluol mit Schwefelsäure gewaschen, getrocknet, und destilliert. Ausbeute 70%; Kp.: 183—185° C.

Das p-Bromtoluol wird in der üblichen Weise nach *Fittig* durch Einfließenlassen einer alkalischen Lösung von p-Bromtoluol und überschüssigem Äthylbromid auf äquimolare Mengen Na zum p-Äthyltoluol umgesetzt. Ca. 50% Ausbeute bzw. auf p-Bromtoluol. Kp. 165°.

m.-Äthyltoluol: Ein reines m-Tolidin-Präparat wurde in 40%iger Bromwasserstoffsäure diazotiert, mit Cu-Pulver verkocht, das m-Bromtoluol mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, das Destillat alkalisch gemacht, das abgetrennte Bromtoluol mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Kolonne rektifiziert. Ausb. ca. 40%. Kp. 178—181° C.

Die weitere Umsetzung zum m-Äthyltoluol erfolgte analog der des p-Bromtoluols zu p-Äthyltoluol.

Ausbeute: ca. 15% bez. auf m-Bromtoluol. Kp. 160,5°.

o-Äthyltoluol wurde in gleicher Weise und mit ähnlicher Ausbeute wie p-Äthyltoluol aus dem o-Tolidin dargestellt. Kp. 165° C.

Hydrinden (Indan): Präparat v. *Schuchardt* (reinst), redestilliert, Kp. 177° C.

α-Methylhydrinden.

α-Methylhydrinden wurde aus Zimtsäure über Hydro-Zimtsäure, Hydrozimtsäurechlorid, α-Indanon, α-Methylindanol, α-Methylinden dargestellt.

1. Hydrierung der Zimtsäure in wässrig-alkal. Lösung mit Raney-Nickel (78% Ausbeute).

2. Hydrozimtsäurechlorid aus der Säure mit SOCl_2 (82% Ausbeute).

3. α-Indanon aus Hydrozimtsäurechlorid mit AlCl_3 in Petroläther⁷³⁾. (Ausbeute 74%).

4. α-Methylindanol.

Aus α-Indanon durch Grignardieren mit CH_3MgJ nach *Braun* u. *Kirschbaum*⁸⁾. Das Indanol wurde als dünnes Öl von Kp. 205/207° erhalten. (*Braun* beschreibt es als zähes Öl).

Störmer u. *Lange*⁹⁾ als Kristalle Fp. 57° Destillation im Vacuum war wegen starken Stoßens (Wasserabspaltung?) nicht möglich. (Ausb. 46%).

¹⁾ Erstmals vermessen von *L. Kahovec* u. *A. W. Reitz*, Mh. Chem. 69, 363 [1936].

²⁾ Erstmals vermessen von *E. Pendl* u. *G. Radinger*, Mh. Chem. 72, 378 [1939].

³⁾ Erstmals vermessen von *J. Goubeau* u. *E. Köhler*, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 65 [1942].

⁴⁾ Erstmals vermessen von *K. W. F. Kohlrausch* u. *R. Seka*, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1551 [1938].

⁷³⁾ Liebigs Ann. Chem. 376, 271.

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3046 [1913].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 988 [1917].

5. **α-Methylinden** durch Kochen mit 10%iger H_2SO_4 nach *Störmer* u. *Lange* l. e. Das Produkt wurde nach Wasserdampfdestillation (unter CO_2) nicht rektifiziert, sondern feucht weiterverarbeitet.
6. **α-Methylhydrinden** durch Hydrieren des (feuchten) α-Methylindens in Methanol mit 1,5%iger wässr. PdCl_2 -Lösung. Ausbeute (bezogen auf Methylindanol) 64%.

Gesamtausbeute: (bezogen auf Zimtsäure) 14%.

gefunden	Brauen ¹⁰⁾	Ruzicka ¹¹⁾
Kp: 188—190°	182/3	186/87
d_4^{20} : 0,939	0,9407	0,9383
n_D^{20} : 1,5251	1,5204	1,5247

Das Ramanspektrum ließ keine störenden Verunreinigungen erkennen.

Inden: Präparat von Schuchardt (rein), redestilliert.

o-Diäthylbenzol.

Ausgangsprodukt war ein gereinigtes o-Xylo; die Abwesenheit von p- und m-Xylo wurde durch Ramananalyse festgestellt.

Das Präparat¹²⁾ wurde im Wesentlichen nach *R. Deluchat*¹³⁾ aus o-Phthalaldehyd hergestellt.

o-Phthalaldehyd nach *Thiele* u. *Günther*¹⁴⁾ u. *Thiele* u. *Weitz*¹⁵⁾ hergestellt. Ausbeute 74%. Unmittelbar vor der Grignard-Umsetzung wurde das umkristallisierte Präparat noch im Hochvakuum destilliert: Sp. 83—84/0,8 mm.

o-Bishydroxy-äthylbenzol. Die Umsetzung des Aldehyds mit Methylmagnesiumbromid (Methylbromid nach *Bydgren*¹⁶⁾) gab 85% der Theorie an einmal umkristallisiertem Glykol vom Fp = 92—96° (Lit. 105°). Dibromid. Aus 59 g Glykol wurden nach mehrfachem Umkristallisieren 62,3 g vom Fp 91—92° (Lit. 91°) erhalten, d. i. 60% der Th.

o-Divinylbenzol. Statt reinem synthetischem Chinolin mußte das *Kahlbaum'sche „Chinolin aus Teeröl“* verwendet werden, das vorher sorgfältig fraktioniert wurde. Es bestand im Wesentlichen aus Homologen, war aber vollständig löslich in 2n Salzsäure, also frei von Kohlenwasserstoffen und anderen nichtbasischen Bestandteilen. Da das rohe Divinylbenzol mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wurde, ist eine Verunreinigung mit Teerbestandteilen nicht zu befürchten. Fraktionierung an der Widmerkolonne bei 15 mm gab 12,67 g Divinylbenzol der Fraktion 79,2 bis 79,6° (Lit. *Deluchat*: Kp. 11 = 73,5°; *Fries* Kp. 12 = 73—74). Vor- und Nachlauf hatten fast den gleichen Siedepunkt.

o-Diäthylbenzol. Hydrierung mit Platinoxyd in absolutem Alkohol in 2 Anteilen.

1. 4,85 g in 10 cm³ Alkohol nahm in einer Stunde 1830 cm³ H_2 (10°, 732,5 mm) auf und blieb dann stehen. Ber. 1820 cm³.

2. 7,82 g in 10 cm³ Alkohol nahm in 2,5 Stunden, bis zur Sättigung, 2950 cm³ H_2 auf. Ber. 2933.

Zur Aufarbeitung wurde der Alkohol abdestilliert, dann Natrium zugesetzt und im Ladenburg-Kolben aus einem Metallbad von 210—220° vom Natrium abdestilliert, die Hauptfraktionen unmittelbar in die Ampullen hinein. Siedeintervall dieser Fraktionen 178,0 bis 179,0/733 mm. Vorlauf nicht wesentlich anders. Kein Nachlauf, nur etwas Restkondensat aus der Kolonne. $d_4^{20} = 0,8801$; $n_D^{20} = 1,5039$.

*Fries*¹⁷⁾ gibt für Diäthylbenzol Kp.₇₈₀ = 176—177, *Voswinkel*¹⁸⁾ 184—184,5° an.

Das Ramanspektrum zeigte, daß kein m-Produkt und höchstens Spuren von p-Produkt als Verunreinigung vorhanden sind.

m-Diäthylbenzol: Technisches Diäthylbenzol, welches neben Spuren von o-Diäthylbenzol ca. 40% p- und 60% m-Isomeres enthält, wurde¹⁹⁾ sulfuriert. Das Sulfurierungsprodukt mit Wasser verdünnt, die Sulfosäure mit Ba(OH)_2 und BaCO_3 als Ba-Salz gefällt und die leicht löslichen Ba-Salze des p- und o-Diäthylbenzoles durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser von dem schwerlöslichen Ba-Sulfonat des m-Diäthylbenzols abgetrennt. Aus dem reinen Ba-Salz der m-Diäthylbenzolsulfosäure wurde durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf das m-Diäthylbenzol übergetrieben. Ausbeute ca. 10%, bezogen auf das im technischen Gemisch enthaltene m-Diäthylbenzol. Kp. = 179°.

p-Diäthylbenzol: Äthylbenzol wurde in Gegenwart von 1,5 Mol AlCl_3 mittel Acetylchlorid in das p-Äthylacetophenon von Kp. = 130° C/25 mm übergeführt²⁰⁾ (Ausbeute 50%) und dieses in üblicher Weise nach *Clemmensen* zum Kohlenwasserstoff reduziert. (Ausbeute bezogen auf Keton 35%). Kp., 183°.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 55 [1917].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 18, 576 [1935].

¹²⁾ o-Diäthylbenzol wurde aus dem von uns zur Verfügung gestellten gereinigten o-Xylo von Herrn Prof. Dr. Hesse, Freiburg hergestellt; die Darstellungsbeschreibung stammt von ihm, wir sind ihm zu großem Dank verpflichtet.

¹³⁾ Ann. Chimie (11) 1, 207 [1934].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 347, 107 [1906].

¹⁵⁾ Ebenda, 377, 1 [1910].

¹⁶⁾ J. prakt. Chem. 83, 421 [1911].

¹⁷⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 69, 718 [1936].

¹⁸⁾ Ebenda 21, 3499 [1888].

¹⁹⁾ In Anlehnung an *J. E. Copenhauer* u. *E. E. Reid*, J. Amer. chem. Soc. 49, 3159 [1927].

²⁰⁾ *A. Klages*, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1558 [1899].

m-tert Butyltoluol: Es wird zunächst Toluol in Gegenwart von AlCl_3 mit tert. Butylchlorid zu einem ca. 70% m-tert. Butyltoluol und ca. 30% p-tert. Butyltoluol, aber kein o-tert. Butyltoluol enthaltendes Isomerengemisch umgesetzt²¹⁾. Dieses wird dann durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad sulfoniert, die verdünnte Lösung der Sulfosäure mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ neutralisiert und aus den Ba-Salzen durch mehrfaches Umlösen das leicht lösliche Ba-Salz des p-Produktes abgetrennt. Aus dem so gereinigten Ba-Salz des m-Isomeren wurde die Sulfo-Gruppe durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf in die Mischung des Ba-Salzes mit 50%iger Schwefelsäure abgespalten und der freie Kohlenwasserstoff übertrieben. Ca. 25% Ausbeute bezogen auf Toluol. Kp. 187°. $d_4^{20} = 0,850$, $n_D^{20} = 1,4918$.

p-tert. Butyltoluol: 1 Gew.-Teil Toluol wird mit der gleichen Molzahl Isobutylalkohol vermischt und in die Lösung unter Röhren und Kühlung 1 Gew.-Teil rauchende Schwefelsäure allmählich eingetragen. Nach 3—4 Stunden wird mit Wasser verdünnt, worauf sich der gebildete Kohlenwasserstoff abscheidet. Dieser wird mit Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert destilliert²²⁾. Ausbeute an p-tert. Butyltoluol 60%. Kp. 191—192°; $n_D^{20} = 1,4920$, $d_4^{20} = 0,862$.

o-tert. Butyltoluol siehe Fußnote 3).

p-n-Propyltoluol wurde analog dem p-Äthyltoluol von p-Toluidin ausgehend über das p-Bromtoluol und durch Umsetzen desselben mit n-Propylbromid nach Fittig hergestellt. Ausbeute 50%. Kp. 183°.

Auch das o- und m-Isomere wurde in gleicher Weise gewonnen.

o-n-Propyltoluol: Herstellung analog dem o-Äthyltoluol mit ungefähr gleicher Ausbeute. Kp. 181° C.

m-n-Propyltoluol: Herstellung analog dem m-Äthyltoluol mit ähnlicher Ausbeute. Kp. 177° C.

1,3-Dimethyl-5-Äthylbenzol: Von reinem m-XyloL ausgehend wurde durch Einwirkung von molekularen Mengen Acetylchlorid und FeCl_3 das Keton von Kp. 227—228° erhalten²³⁾ (Ausbeute 60%). Dieses wurde nach Clemmensen zum Kohlenwasserstoff reduziert. Ausbeute 35% bezogen auf Keton. Kp. = 183,5—186; $d_4^{20} = 0,861$, $n_D^{20} = 1,501$.

1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol: Reines p-XyloL wurde durch Einwirkung von molekularen Mengen AlCl_3 mit Acetylchlorid in CS_2 zum 2,5-Dimethylacetophenon vom Kp. 230—231° umgesetzt²⁴⁾ (Ausbeute 45%) und dieses nach Clemmensen in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Ausbeute 35%. Bezogen auf Keton. Kp. 185°; $d_4^{20} = 0,8820$, $n_D^{20} = 1,5047$.

²¹⁾ In Anlehnung an J. B. Shoesmith u. J. F. Mc Gechen, J. chem. Soc. 1930, 2231.

²²⁾ Nach: Verley, Bull. Soc. chim. France, (3) 19, 67 [1898].

²³⁾ A. Clauss, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 230 [1886].

²⁴⁾ A. Clauss, ebenda 18, 1956 [1885].

1,2-Dimethyl-4-Äthylbenzol: Aus reinem o-XyloL wurde durch Umsetzung mit Acetylchlorid und AlCl_3 das 3,4-Dimethylaceto-l-phenon von Kp. 246—247° dargestellt²⁵⁾ (Ausbeute 50%) und dieses nach Clemmensen in den Kohlenwasserstoff umgewandelt (Ausbeute 35%).

Kp. 187—188; $d_4^{20} = 0,8752$; $n_D^{20} = 1,5032$.

1,5-Dimethyl-2-Äthylbenzol.

Man bringt in ein Gemisch von ca. 1 Mol m-XyloL und 1 Mol Acetylchlorid unter Röhren allmählich die etwa 1½ Mol, bezogen auf Acetylchlorid, entsprechende Menge AlCl_3 bei 50°C²⁶⁾ ein. Das Reaktionsgemisch wurde in üblicher Weise aufgearbeitet, so daß schließlich mit ca. 45% Ausbeute das 1,5-Dimethyl-2-acetylbenzol isoliert wurde. Kp. = 230—232° C.

Das Keton wurde nach Clemmensen reduziert. Ausbeute an Kohlenwasserstoff ca. 40% bezogen auf 1,5-Dimethyl-2-acetylbenzol.

Kp. = 186—187° C; $d_4^{20} = 0,8760$, $n_D^{20} = 1,5029$.

Prehnitol (1,2,3,4-Tetramethylbenzol). Roh-Pseudocumol wird sorgfältig gereinigt durch mehrfaches Umkristallisieren der Sulfosäure und Regenerieren des Kohlenwasserstoffes durch Erhitzen im Wasserdampfstrom²⁷⁾.

3-Brom-1,2,4-Trimethylbenzol entsteht neben viel festem 5-Brompseudocumol beim Bromieren von sorgfältig gereinigtem Pseudocumol²⁸⁾. Man kühlt die flüssigen, das erste Substitutionsprodukt enthaltende Anteile des Bromierungsgemisches auf —20 bis —25° ab und saugt die sich ausscheiden den festen Produkte ab. Man behandelt das so mehrfach gereinigte Filtrat mit Chlorsulfinsäure, zerlegt das Sulfosäurechlorid mit alkohol. NaOH, kristallisiert das Na-Salz wiederholt um und spaltet den Sulfo-Rest mittels Wasserdampf in Gegenwart von HCl ab. (Ausbeute ca. 5—10%). Das 3-Brom-1,2,4-Trimethylbenzol hatte Kp. 227—229° und Fp. <—25°, während 5-Brompseudocumol Kp. = 233—235°; Fp. + 73° hat.

Das 3-Brompseudocumol wurde dann mit Mg in Äther zum 1,2,4-Tri-methylphenylmagnesiumbromid umgesetzt, dieses unter heftiger Reaktion langsam mit einer Lösung von Dimethylsulfat und Äther versetzt, das Umsetzungsprodukt mit verdünnter HCl zersetzt, das Dimethylsulfat mit Na-Methyllat zerstört, der Alkohol herausgewaschen und das nach dem Trocknen und Abäthern zurückbleibende Öl über Na fraktioniert destilliert²⁹⁾ (Ausbeute 60% bezogen auf 3-Brompseudocumol). Das so erhaltene Prehnitol hatte Kp. 202—203°, $d_4^{20} = 0,897$, $n_D^{20} = 1,5170$.

Sämtliche Präparate wurden der Feinfraktionierung unterworfen.

Eingeg. 1. Oktober 1946.

[A 28]

²⁵⁾ A. Clauss, J. prakt. Chem. (2) 41, 409 [1890].

²⁶⁾ J. Mazurewitsch, Chem. Ztbl. 1911 II. [1921].

²⁷⁾ G. Schultz, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3603 [1909].

²⁸⁾ In Anlehnung an O. Jacobsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2822 [1888].

²⁹⁾ In Anlehnung an L. J. Smith u. F. H. McDougall, J. Amer. chem. Soc. 51, 3002 [1929].

Moderne Mottenmittel Entwicklungsgeschichte des „Eulan“

Von Dr. H. STÖTTER, Leverkusen

Entwicklung bis zu den Triphenylmethan-Derivaten

Die Ereignisse der letzten 10 Jahre haben das Erscheinen eines Berichtes verzögert, der über die vor etwa 25 Jahren im Werk Leverkusen der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. begonnenen Arbeiten zur Bekämpfung von Textilschädlingen unterrichten sollte, Arbeiten, die in ihrer Auswirkung den heute in allen Kulturländern bekannten Begriff der Mottenechtheit und der „Mottenechten Wolle“ schufen. Da in letzter Zeit wiederholt von anderer Seite über Forschungsergebnisse neueren Datums auf diesem Gebiet berichtet wurde¹⁾, dürfte der vorliegende Aufsatz über die Entwicklungsgeschichte des Eulans, durch das dieses Problem gelöst wurde, auch aus historischen Gründen von Interesse sein.

Die erste Anregung nach neuen und besseren Bekämpfungsmittern und Bekämpfungsmethoden der Kleidermotte gab die

¹⁾ Anmerkung der Redaktion: Die großen Arbeiten „Über neue sulfogruppenhaltige Mottenschutzmittel“ sowie „Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insekten tödenden Stoffen“ von P. Läuger, Firma Geigy, Basel, erschienen bekanntlich in Helv. chim. Acta 27, 71 [1944]; 27, 892 [1944]. (Vgl. dazu auch die Rundschau notiz in dieser Zeitschrift 57, 53 [1944]). Die Redaktion hatte sich daraufhin an den Autor und vor allem den Herausgeber Prof. Fichter, Basel, mit der Bitte um Nachdruckerlaubnis gewandt und auf Grund der freundlichen Bemühungen Prof. Fichters die Zusage erhalten, es werde ein Beitrag in völlig neuer Fassung für die „Angewandte Chemie“ zur Verfügung gestellt werden. Gleichzeitig ist mit der wissenschaftlichen Abteilung der Farbenwerke Leverkusen vereinbart worden, daß auch von dieser Seite ein Aufsatz abgeliefert würde, in welchem die bedeutenden, dort erzielten Ergebnisse dargelegt werden. Aus verschiedenen Gründen ist nun der ersterwähnte Beitrag nicht mehr zustandegekommen, so daß hier der zweite allein vorgelegt wird.

durch den ersten Weltkrieg verursachte Verknappung der Wollbestände und die erschwerete Devisenlage. Ein Anhaltspunkt für die Bearbeitung dieses Problems war die in Leverkusen von Meckbach gemachte Beobachtung, daß mit Martiusgelb gefärbte tierische Faser von Motten nicht angegriffen wird.

Als Leverkusen mit diesen Arbeiten begann, war das zunächst gestellte Ziel der Ersatz der bekannten flüchtigen Mottenmittel des Haushaltes durch nicht flüchtige, also dauernd wirksame Haushaltsmittel. Damit war anwendungstechnisch vorerst das Arbeitsgebiet bestimmt, und der chemische Charakter etwaiger Wirkstoffe mehr oder weniger festgelegt. Für den vorgesehenen Zweck kamen nur einfachst anzuwendende, wasserlösliche Substanzen in Betracht. Solche hochwirksame Schutzstoffe wurden in der Flüssigsäure und ihren Salzen gefunden, von denen dann ein Doppelsalz, das Aluminiumammoniumfluorid $\text{AlF}_2 \cdot \text{NH}_4\text{F}$ als Motteneulan 1922 in den Handel kam.

Wie schon die salzartige Zusammensetzung der Substanz erkennen läßt, konnte der durch dieses erste Eulan erreichbare Mottenschutz keine genügende Naßechtheit, geschweige denn Waschbeständigkeit, besitzen. Wo aber diese Eigenschaften nicht benötigt wurden, war der erzielte Mottenschutz von unbegrenzter Dauerwirkung. Heute sind diese Verfahren längst überholt und finden größere Verwendung nur mehr im Ausland, vor allem in den USA.

Alle Versuche solche Schutzstoffe durch Beizen und ähnliche Fixierungsmethoden oder in kolloidalen Verarbeitung fester auf