

538. Franz Kunckell und R. Koritzky: Ueber α - β -Dichlorstyrole und einige Acetylene.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.)

(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 15. November.)

Vor Kurzem berichtete der Eine von uns mit F. Gotsch über dieses Thema. Wir haben die auf Seite 1655 der Berichte dieses Jahres angegebene Reaction auf verschiedene aromatische Halogenketone ausgedehnt und stets denselben Erfolg erzielt. Im Voraus bemerken wir, dass sowohl die Ueberführung der Dichlorstyrole in die betreffenden Chloracetylene, als auch die Entfernung der beiden Halogenatome aus den Dichlorstyrolen leicht gelang. Alle Operationen waren im Allgemeinen dieselben, wie schon früher beschrieben.

p-Aethyl- α - β -Dichlorstyrol, ($C_2H_5.C_6H_4.CCl:CH.Cl$).

Zur Darstellung dieses Styroles verwendeten wir das *p*-Aethyl-Chloracetophenon (oder *p*-Chloracetyl-Aethylbenzol), hergestellt aus Chloracetylchlorid, Aethylbenzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Dieses Keton krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln und schmilzt bei 37–39°.

10 g dieses Halogenketones erhitzen wir 3 Stdn. mit 25 g Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler, gossen alsdann das Gemisch in viel kaltes Wasser und zogen mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers ging bei 265° ein farbloses Oel, das gewünschte Dichlorstyrol, über. Um ein vollkommen reines Product zu erhalten, muss man die Destillation mindestens 3 Mal wiederholen. Das *p*-Aethyl- α - β -Dichlorstyrol hat das spec. Gew. 1.2565 bei 17°.

0.3120 g Sbst.: 0.4382 g AgCl.

$C_{10}H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 35.2. Gef. Cl 34.7.

Durch 3-stündiges Erhitzen dieses Styroles mit alkoholischem Kali erhielten wir das

p-Aethylphenyl-Chloracetylen, ($C_2H_5.C_6H_4.C:Cl$),

als gelbes, bei 35 mm Druck zwischen 160 und 170° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.0871 bei 17°. Diese Substanz riecht intensiv nach Apfelsinen.

0.2437 g Sbst.: 0.2163 g AgCl.

$C_{10}H_9Cl$. Ber. Cl 21.6. Gef. Cl 22.0.

Das

p-Aethylphenyl-Acetylen, $C_2H_5.C_6H_4.C:CH$,

erhielten wir auf dieselbe Weise, wie schon beim *p*-Tolyl-Acetylen ausführlich angegeben ist. Das *p*-Aethyl- α - β -Dichlorstyrol giebt in

ätherischer Lösung sehr leicht seine beiden Chloratome an metallisches Natrium ab. Dieses Acetylen riecht stark nach Anis, siedet unter 10 mm Druck bei 110° und hat das spec. Gew. 0.9086 bei 18°. Die Ausbeute ist gut.

0.2643 g Sbst.: 0.8916 g CO₂, 0.1912 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.3, H 7.7.

Gef. » 92.0, » 8.0.

Die entsprechenden homologen Derivate stellten wir sowohl vom Cumol als auch vom Mesitylen her.

Das *p*-Chloracetyl-Cumylketon schmilzt bei 55–56° und krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Nadeln. Das Keton wird nach der schon oft beschriebenen Methode erhalten. 1 Theil des Ketones vermischten wir mit 2 Theilen Phosphorpentachlorid und erhitzen dieses Gemenge 2 Stdn. auf 140–150° im Oelbade. Das dickflüssige Oel wurde mit Wasser versetzt, mit Aether extrahirt und dann destillirt. Zwischen 190° und 200° ging bei 23 mm Druck ein fast farbloses Oel über, welches den Chlorgehalt des *p*-Isopropyl- α - β -Dichlorstyroles hatte. Spec. Gew. 1.2736 bei 17°.

0.3227 g Sbst.: 0.4335 g AgCl.

C₁₁H₁₂Cl₂. Ber. Cl 33.0. Gef. Cl 33.23.

Dieses Dichlorstyrol führten wir durch 3–4 Stdn. langes Kochen mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge in das

p-Isopropylphenyl-Chloracetylen, (CH₃)₂CH.C₆H₄.C:C.Cl, über. Bei einem Druck von 30 mm siedet das Chloracetylen, ein schwach gelb gefärbtes Oel, zwischen 170–180°. Spec. Gew. 1.0852 bei 17°. Zur vollkommenen Reinigung muss die Destillation 2 Mal wiederholt werden.

0.3014 g Sbst.: 0.2433 g AgCl.

C₁₁H₁₁Cl. Ber. Cl 19.9. Gef. Cl 19.99.

Dem *p*-Isopropyl- α - β -Dichlorstyrol entzogen wir in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium die beiden Chloratome und gelangten so zu dem

p-Isopropylphenyl-Acetylen, (CH₃)₂CH.C₆H₄.C.CH.

Diese Substanz riecht stark ätherisch, siedet bei 10 mm Druck zwischen 110–120° und hat das spec. Gew. 0.9124 bei 17°.

0.1572 g Sbst.: 0.5268 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₁₁H₁₂. Ber. C 91.6, H 8.40.

Gef. » 91.4, » 8.27.

Die Isomeren lieferte uns das Chloracetyl-Mesitylen, welches von Collet¹⁾ hergestellt und auch näher beschrieben ist.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1897, II, 26.

Das

symm. Trimethyl- α - β -Dichlorstyrol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CCl}:\text{CH}.\text{Cl}$,
1.3.5.

ist ein farbloses, zwischen 285—289° siedendes Oel. Um ein vollkommen reines Product zu erhalten, muss 3—4 Mal destillirt werden. Spec. Gew. 1.1998 bei 17°.

0.2710 g Sbst.: 0.3650 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$. Ber. Cl 33.0. Gef. Cl 33.32.

Aus diesem Styrol erhielten wir leicht das

symm. Trimethylphenyl-Chloracetylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{C}:\text{C}.\text{Cl}$,
1.3.5.

als schwach gelb gefärbtes, bei 20 mm und 180—190° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.0349 bei 18°.

Auch hier ist zweimaliges Destilliren zur Reinigung nöthig.

0.2439 g Sbst.: 0.2972 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$. Ber. Cl 19.9. Gef. Cl 20.3.

Symm. Trimethylphenyl-Acetylen, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{C}.\text{CH}$,
1.3.5.

riecht ätherisch, ist ein gelblich gefärbtes Oel und siedet unter 20 mm Druck bei 168—175°. Spec. Gew. 0.8731 bei 17°.

0.2005 g Sbst.: 0.6719 g CO_2 , 0.1570 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$. Ber. C 91.6, H 8.4.

Gef. » 91.4, » 8.7.

Chloracetyl-Cymol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{Cl}$,
krystallisirt aus gut abgekühltem Alkohol in langen Nadeln, die zwischen 18—20° schmelzen.

0.2159 g Sbst.: 0.1447 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OCl}$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.58.

Das aus diesem Keton erhaltene

1-Methyl-4-Isopropyl- α - β -Dichlorstyrol,
 $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3).\text{CCl}:\text{CH}.\text{Cl}$,

ist ein farbloses Oel, welches bei 268° siedet und das spec. Gew. 1.1296 besitzt.

0.2710 g Sbst.: 0.3475 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2$. Ber. Cl 31.0. Gef. Cl 31.6.

1-Methyl-4-Isopropylphenyl-Chloracetylen,
 $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3.\text{C}:\text{C}.\text{Cl}$,

geht im Vacuum bei 40 mm und 215° als hellgelbes Oel über. Spec. Gew. 1.0512 bei 17°.

0.2847 g Sbst.: 0.2186 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Ber. Cl 18.4. Gef. Cl 18.9.

1-Methyl-4-Isopropylphenyl-Acetylen,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$,

bildet sich in reichlicher Menge aus dem betreffenden Dichlorstyrol. Es ist ein hellgelbes Oel und siedet bei 50 mm Druck zwischen 128—130°. Spec. Gew. 0.8882 bei 17°.

0.2563 g Subst.: 0.8552 g CO_2 , 0.2099 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$. Ber. C 91.1, H 8.9.

Gef. » 91.0, » 9.1.

Die Natriumsalze der angegebenen Acetylene bilden sich beim Eintragen von metallischem Natrium in eine ätherische Lösung der Acetylene. Es sind leicht zersetzliche Substanzen; sie zersetzen sich schon beim Reiben auf Thonscheiben. Wasser zerlegt diese Salze in Natriumhydroxyd und die betreffenden Acetylene.

Sowohl alle Chloracetylene, als auch die reinen Acetylene riechen nach ätherischen Oelen.

Diese Reactionen haben wir noch auf verschiedene Halogenketone¹⁾, z. B. $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, wie auf Naphtylchlorketone ausgedehnt und werden in Kürze hierüber berichten.

Rostock, den 14. November 1900.

539. Franz Kunckell und K. Eras: Ueber einige Methoxyl-Chlorstyrole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. November.)

F. Kunckell und Friedrich Johannssen²⁾ theilten vor einigen Jahren die Darstellung des Chloracetylanisols und des Dichloracetylanisols mit.

Wir haben auf beide Verbindungen Phosphorpentachlorid einwirken lassen und erhielten so folgende Chlorstyrole.

p-Methoxyl- α - β -Dichlorstyrol, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{Cl})$.

10 g Chloracetylanisol erhitzen wir mit der berechneten Menge (10 g) Phosphorpentachlorid 2 $\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Wasserbad.

¹⁾ Hr. cand. chem. Hildebrandt erhielt aus dem von Victor Meyer dargestellten Di-Chloracetyl-Mesitylen, $(\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$, das Bisdichloräthyl-Mesitylen, $(\text{CHCl} : \text{CCl})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3$, als dickes, unter 14 mm Druck bei 200—210° siedendes Oel. Spec. Gew. 1.350 bei 18°. Kunckell.

²⁾ Diese Berichte 30, 1715.