

Wasser zugegeben und unter Rühren 150 ccm einer 20-proz. wäbr. Bariumchloridlösung. Die Bariumsalze wurden abfiltriert, mit Wasser und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Aus diesen trockenen Bariumsalzen wurden durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und mit Äther die Säuren in Freiheit gesetzt. Der abgetrennte Äther hinterließ nach dem Abdampfen die krist. Säuren. Sie wurden aus Petroläther, Äthanol und (bei den niederen Säuren) aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Während die niederen Glieder der Reihe in allen Lösungsmitteln löslich sind, sind die höheren meistens wenig in Äther und schwer in Methanol löslich.

167. Friedrich L. Breusch und Fikret Baykut: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane (X. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die symmetrischen 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane wurden durch Reduktion der in der VIII. Mitteil. beschriebenen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit LiAlH_4 dargestellt.

Durch Reduktion der in der VIII. Mitteil. beschriebenen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid konnten die entsprechenden symm. 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane, $(\text{Alkyl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, in fast 100-proz. Ausbeute erhalten werden.

Die Glieder der bi-homologen Reihe mit kürzerer Seitenkettenlänge als Didecyl- sind bei Zimmertemperatur flüssig. Sie wurden nicht dargestellt. Vom 1.3-Dioxy-3.3-didecyl-propan ab aufwärts sind sie alle farblose, kristallisierte Substanzen.

Beschreibung der Versuche

Je 0.001 Mol der reinsten, nach l.c.¹⁾ dargestellten 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren wurden in 50 ccm trockenem Äther gelöst, und unter Motorrührung zu einer Lösung von 500 mg LiAlH_4 (Fluka, St. Gallen) in 50 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. Es wurde 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, Eiswasser und 10-proz. Schwefelsäure zugegeben, gerührt, abgetrennt, der Äther mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde aus Methylacetat, Aceton oder Chloroform umkristallisiert. Schon nach zwei Kristallisationen wurden meist richtige Schmelzpunkte erhalten.

1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane*)

1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.	Löslichkeit
3.3-di-decyl-	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$	27.5–28.2°	356.6	leicht l. in Ae, Me, PAe, Ae
3.3-di-undecyl-	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	35.4–37°	384.7	
3.3-di-dodecyl-	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	43.2–44.4°	412.7	
3.3-di-tridecyl-	$\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_2$	49.5–50.7°	440.8	
3.3-di-tetradecyl- . . .	$\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_2$	55.4–56.5°	468.8	

*) Von allen Substanzen wurden von Frl. Dr. Loe we, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

*) IX. Mitteil.: F. Breusch, F. Baykut u. E. Ulusoy, Chem. Ber. 87, 1058 [1954], voranstehend.

1) F. L. Breusch, E. Ulusoy u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1056 [1954]. VIII. Mitteil.

Fortsetzung der Tafel von Seite 1060

1.3-Dioxy-3.3-dialkylpropane	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.	Löslichkeit
3.3-di-pentadecyl- ..	C ₃₃ H ₆₈ O ₂	60.4–61.2°	496.9	leicht l. in Ae, l. in PAe, Methylacet., heißem Ac u. Me
3.3-di-hexadecyl- ..	C ₃₅ H ₇₂ O ₂	63.7–64.7°	524.9	
3.3-di-heptadecyl- ..	C ₃₇ H ₇₆ O ₂	67–68.2°	553.0	
3.3-di-octadecyl- ...	C ₃₉ H ₈₀ O ₂	71–72.2°	581.0	
3.3-di-nonadecyl- ..	C ₄₁ H ₈₄ O ₂	74.2–75°	609.1	
3.3-di-eikosyl-	C ₄₃ H ₈₈ O ₂	76.6–77.5°	637.1	l. in Ae, schwer l. in PAe, kaltem Ae u. Äthylacet., unlösl. in Me

168. Friedrich L. Breusch und Mitat Oğuzer: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. Phenyl-dialkyl-methanole (XI. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul
(Eingegangen am 12. Mai 1954)]

Die bi-homologe Reihe der symmetrischen Phenyl-dialkyl-methanole wurde bis zum Phenyl-di-eikosyl-methanol durch Kondensation von Phenyl-magnesiumbromid mit symmetrischen Dialkyl-ketonen hergestellt.

Die Synthese der symm. Phenyl-dialkyl-methanole, C₆H₅·C(Alkyl)₂·OH, erfolgte durch Addition von Phenyl-magnesiumbromid an symmetrische Dialkyl-ketone.

Als Beispiel wird die Synthese von Phenyl-di-tridecyl-methanol beschrieben. Zu 1.2 g Magnesium-Draht in einem Schliff-Drehalskolben mit Motorührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 8 g (1/20 Mol) reinstes Brombenzol in 50 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. Nach Zufügung eines kleinen Jodkristalls wurde bis zur Auflösung des Magnesiums, zuletzt unter Erwärmen mit einer Mikroflamme, gerührt (etwa 1 Stde.).

Die Zugabe von 1/80 Mol reinstem Dialkylketon erfolgte wegen der Schwerlöslichkeit der höheren Dialkylketone in Äther direkt in Pulverform. Das Keton setzt sich bei den niederen Homologen rasch um und löst sich in Äther auf. Bei den höheren Homologen vom Dipentadecyl-keton ab ist 24 stdg. Rühren, unter Zugabe von weiterem wasserfreiem Äther und Kochen unter Rückfluß nötig. Anschließend wurde zuerst mit Wasser, dann mit 20-proz. Schwefelsäure gerührt. Der abgetrennte, mit Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Äther wurde bei 40° abgedampft und der farblose kristallisierte Rückstand aus Methanol, Aceton und Äthylacetat bei –17° bis zur Schmelzpunktkonstanz umkristallisiert. In einigen Fällen war es nötig, zur Reinigung die Methode des fraktionierten Schmelzens mit jeweiliger Absaugung der flüssigen Anteile zu verwenden.

Die farblosen Kristalle sind bei Zimmertemperatur in allen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Ausbeuten an reinen Phenyl-dialkyl-methanolen betragen 30 bis 50% d.Th.

*) X. Mitteil.: F. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1060 [1954], voranstehend.