

durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert, die Phenylessigsäure durch Überführen in das Amid vom Schmp. 156°. Der Rest siedete bei 200–210°/0.1 Torr. Das Destillat erstarrte, ohne jedoch richtig zu kristallisieren. Überführen der Säure in das Amid ergab eine schön kristallisierte Verbindung vom Schmp. 133° (aus wäBr. Äthanol), die mit dem Amid der α,β -Diphenyl-propionsäure⁶⁾ identisch ist.

$C_{15}H_{15}ON$ (225.3) Ber. C 80.00 H 6.22 N 6.22 Gef. C 79.96 H 6.44 N 6.00

Umsetzung des Methyl-butyl-acetylen mit Peressigsäure: 20 g Methyl-butyl-acetylen wurden analog dem Dibutyl-acetylen mit Peressigsäure umgesetzt. Die Destillation ergab zwei Fraktionen. Nach der Valeriansäure (Sdp.₁₂ 87°) ging α -Methyl-capronsäure über; Sdp.₁₂ 110–112°, n_D^{18} 1.4200, $d^{17} = 0.9085$. Die Säure bildete mit Harnstoff kein Addukt.

$C_7H_{14}O_2$ (130.2) Ber. C 64.72 H 10.77 Äquiv.-Gew. 130.2
Gef. C 64.51 H 10.46 „ „ 127.5

Umsetzung von Propyl-butyl-acetylen mit Peressigsäure: Die Umsetzung erfolgte wie beim Dibutyl-acetylen. Die Destillation der gebildeten Carbonsäuren ergab folgende Fraktionen:

Frakt. I, Sdp.₂₅ 78–82° (Buttersäure, *S*-Benzyl-thiuroniumsalz, Schmp. 146°).

Frakt. II, Sdp.₂₅ 96–99° (*n*-Valeriansäure, *S*-Benzyl-thiuroniumsalz, Schmp. 156°).

Frakt. III, Sdp.₂₅ 140–142°, n_D^{20} 1.4297.

$C_9H_{18}O_2$ (158.2) Ber. C 68.35 H 11.39 Äquiv.-Gew. 158.2
Gef. C 68.60 H 11.40 „ „ 157

Mit Harnstoff in Methanol entstand kein Addukt. Säureamid, Schmp. 122°.

$C_9H_{19}ON$ (157.3) Ber. N 8.92 Gef. N 8.76

Analyse und Schmelzpunkt stimmen auf das Amid der α -*n*-Propyl-capronsäure⁷⁾.

198. Friedrich L. Breusch und Mitat Oğuzer: Synthese der homologen Reihen der Alkyl-phenyl-ketone und der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole (XII. Mitteil.*¹⁾ über isomere und homologe Reihen)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 29. Juni 1954)

Die homologen Reihen der kristallisierten Phenyl-alkyl-ketone und der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole wurden dargestellt. Die letzte Reihe zeigt die größten bisher bekannten Schmelzpunktsunterschiede zwischen geradem und ungeradem Alkyl.

Die nur teilweise, mit meist zu niedrigem Schmelzpunkt bekannte homologe Reihe der Phenyl-alkyl-ketone¹⁻⁷⁾ wurde bis zum Phenyl-nonadecylketon nach Friedel-Crafts durch Kondensation von reinsten Fettsäurechloriden mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt.

*¹⁾ XI. Mitteil.: F. L. Breusch u. M. Oğuzer, Chem. Ber. 87, 1061 [1954].

²⁾ G. Schroeter, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1603 [1907].

³⁾ F. Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 2987 [1886].

⁴⁾ V. Meyer u. W. Scharvin, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 1943 [1897].

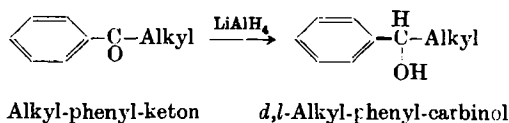
⁵⁾ P. Sabatier u. A. Mailhe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 834 [1914].

⁶⁾ F. S. Kipping u. O. F. Russel, J. chem. Soc. [London] 67, 508 [1895].

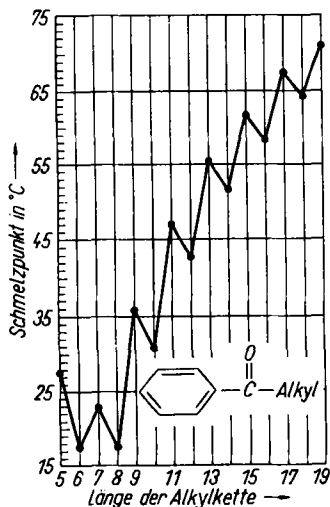
⁷⁾ R. Majima, K. Nagaoka u. K. Yamada, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 215 [1922].

⁸⁾ H. Ryan u. Ch. Nolan, Proc. Roy. Irish Acad., Sect. B., 1 [1912]; ref. nach C. 1913 II. 2050.

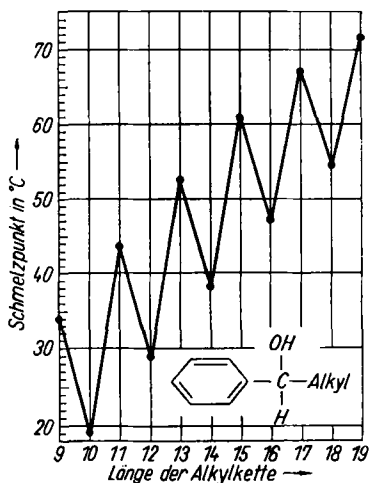
Daraus wurden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die entsprechenden Alkyl-phenyl-carbinole in fast 100-proz. Ausbeute gewonnen:



Die Schmelzpunktskurven sowohl der Alkyl-phenyl-ketone wie der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole zeigen alternierenden Charakter.



Abbild. 1. Schmelzpunktskurve der homologen Reihe der Alkyl-phenyl-ketone



Abbild. 2. Schmelzpunktskurve der homologen Reihe der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole

Während die Alkyl-phenyl-ketone beim Übergang vom ungeradzahligem Alkyl zum nächsthöheren geradzahligem Alkyl Schmelzpunktsabstiege von 4° bis 5° zeigen, was den Verhältnissen in normalen alternierenden Reihen entspricht, zeigen die Alkyl-phenyl-carbinole die größten bis jetzt bekannten Schmelzpunktsabstiege von 16–18°. Dieser Schmelzpunktsabstieg zeigt sich auch noch zwischen Heptadecyl-phenyl-methanol und Oktadecyl-phenyl-methanol, also bei einer Seitenkettenlänge, bei der in allen bisher bekannten homologen Reihen das Alternieren der Schmelzpunkte auf 1–3° zurückgegangen ist.

Da bisher nicht genau bekannt ist, warum manche homologen Reihen alternierenden Schmelzpunkt zeigen, manche nicht, soll an der vorliegenden Reihe der Alkyl-phenyl-carbinole, bei der durch die großen Schmelzpunktsdifferenzen die Untersuchungsmöglichkeiten besonders günstig liegen, diese Erscheinung später physikalisch-chemisch untersucht werden.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Phenyl-alkyl-ketone: In einem Dreihals-Schliffkolben mit elektr. Rührwerk und Quecksilberschluß wurden $\frac{1}{10}$ Mol Aluminiumchlorid (13.3 g) in 50 ccm über Natrium destilliertem Benzol eingetragen, und dazu auf einmal $\frac{1}{10}$ Mol reinstes frisch destilliertes Fettsäurechlorid zugegeben. Die Fettsäurechloride wurden aus schmelzpunktreinen Fettsäuren und Thionylchlorid Merck, reinst, mit anschließender Fraktionierung i. Vak. dargestellt. Dann wurde bei Zimmertemperatur 3 Stdn. gerührt, und eine Nacht ohne Rühren belassen. Der Kolbeninhalt wurde mit 200 g Eis vermisch, dann 40 ccm konz. Salzsäure zugegeben und weiter gerührt. Die abgetrennten Alkyl-phenyl-ketone wurden mit Äther aufgenommen, der abgetrennte Äther mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der krist. Rückstand wurde mehrfach aus Toluol, Aceton und Äthylacetat umkristallisiert. Die Ausbeute war bei den Gliedern der Reihe bis zum Phenyl-pentadecyl-keton etwa 60%. Bei höheren Gliedern war sie geringer; beim höchsten Glied Phenyl-nonadecyl-keton (Umsetzung von Arachinsäure-chlorid mit Benzol) betrug sie nur noch 10%.

Die Reduktion zu *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinolen mit Lithiumaluminiumhydrid erfolgte nach Breusch und Sokullu³⁾.

Tafel der Alkyl-phenyl-ketone

Name	Schmp. (korr.)		Mikroanalysen			
	Neu gef.	Bisher	C		H	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Pentyl-phenyl-keton ..	27°	27° ¹⁾	—	—	—	—
Hexyl-phenyl-keton ..	17°	17° ²⁾	—	—	—	—
Heptyl-phenyl-keton ..	22.2–23.2°	22° ³⁾	—	—	—	—
Octyl-phenyl-keton ...	17°	46° ⁴⁾ *	82.51%	81.97%	10.16%	10.49%
Nonyl-phenyl-keton ..	34.4–35.4°	—	82.72%	82.33%	10.41%	10.32%
Decyl-phenyl-keton ...	29.5–30.2°	—	82.86%	82.73%	10.64%	10.88%
Undecyl-phenyl-keton .	45.8–47°	47° ⁵⁾	—	—	—	—
Dodecyl-phenyl-keton .	41–42°	42° ⁶⁾	—	—	—	—
Tridecyl-phenyl-keton .	54.5–55.5°	55.5° ⁶⁾	—	—	—	—
Tetradecyl-phenyl- keton	50.4–51.4°	51° ⁶⁾	—	—	—	—
Pentadecyl-phenyl- keton	60.5–61.5°	59° ²⁾	—	—	—	—
Hexadecyl-phenyl- keton	57.5–58°	56.5° ⁶⁾	—	—	—	—
Heptadecyl-phenyl- keton	65.8–66.5°	64° ⁷⁾	—	—	—	—
Oktadecyl-phenyl- keton	62.5–63.5°	—	83.61%	83.86%	11.81%	12.03%
Nonadecyl-phenyl- keton	70–71°	—	83.82%	83.51%	11.90%	11.66%

^{*)} Der I. c.⁴⁾ angegebene Schmp. 46° muß auf einem Irrtum beruhen. Die Substanz wurde zweimal synthetisiert und neu analysiert.

³⁾ F. L. Breusch u. S. Sokullu, Chem. Ber. 86, 669 [1953].

Tafel der *d,l*-Alkyl-phenyl-carbinole

Name	Schmp. (korr.)		Mikroanalysen			
	Neu gef.	Bisher	C		H	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<i>d,l</i> -Nonyl-phenyl-carbinol	34°	34° ⁹⁾	82.01%	82.26%	11.19%	11.30%
<i>d,l</i> -Decyl-phenyl-carbinol	19°	—	82.21%	82.45%	11.36%	11.31%
<i>d,l</i> -Undecyl-phenyl-carbinol	33.4–34.4°	—	82.39%	82.52%	11.52%	11.76%
<i>d,l</i> -Dodecyl-phenyl-carbinol	28–29°	—	82.56%	82.45%	11.67%	11.80%
<i>d,l</i> -Tridecyl-phenyl-carbinol	52.8–53.8°	—	82.68%	82.92%	11.80%	12.10%
<i>d,l</i> -Tetradecyl-phenyl-carbinol	37–38°	—	82.82%	82.46%	11.92%	11.84%
<i>d,l</i> -Pentadecyl-phenyl-carbinol	60–61°	53° ^{?)}	82.95%	83.18%	12.03%	11.93%
<i>d,l</i> -Hexadecyl-phenyl-carbinol	45.4–46.4°	—	83.07%	83.19%	12.13%	12.22%
<i>d,l</i> -Heptadecyl-phenyl-carbinol	66.2–67.2°	59° ^{?)}	83.15%	83.25%	12.21%	12.33%
<i>d,l</i> -Oktadecyl-phenyl-carbinol	49.8–51°	—	83.26%	82.91%	12.29%	12.13%
<i>d,l</i> -Nonadecyl-phenyl-carbinol	70.4–71.4°	—	83.36%	83.45%	12.37%	12.51%

Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. Loewe-Istanbul angefertigt.

⁹⁾ M. Tuot u. M. Guyard, Bull. Soc. chim. France [5] 1947, 1086.