

24. Riko Majima, Kwanto Nagaoka und Kelsuke Yamada: Über den Schmelzpunkt einiger fettaromatischer Ketone.

(Eingegangen am 14. November 1921.)

Die beim Einfügen einer CH_2 -Gruppe entstehende Veränderung — meistens Erhöhung — des Schmelzpunktes der zu einer homologen Reihe gehörenden organischen Verbindungen tritt im allgemeinen nicht gleichmäßig ein. In den meisten Fällen ist die beim Übergang von einer Verbindung mit ungerader Zahl der gesamten Kohlenstoffatome zu dem nächst höheren Homologen mit gerader Zahl derselben Atome stattfindende Veränderung größer als die beim Übergang von jener Verbindung mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen zu dem nächst höheren Homologen mit einer ungeraden Zahl vor sich gehende. In einigen Fällen sind die beiden Unterschiede jedoch dem Sinne nach entgegengesetzter Art. Auf diese Tatsache ist bekanntlich zuerst durch v. Baeyer¹⁾ bei den normalen Dicarbonsäuren der Fettreihe und auch bei den normalen Fettsäuren aufmerksam gemacht worden.

Folglich findet man bei solchen Homologen, wenn man das Verhältnis zwischen dem Schmelzpunkt und der gesamten Kohlenstoffzahl graphisch darstellt, die Schmelzpunkte der Verbindungen mit gerader Kohlenstoffzahl und die der Verbindungen mit ungerader Kohlenstoffzahl auf zwei verschiedenen Kurven und in den meisten Fällen auch die erste Kurve oberhalb der zweiten liegend.

Allmählich wurde dann dieselbe Erscheinung auch bei einigen anderen homologen Reihen ermittelt, und ebenso noch für andere physikalische Eigenschaften, wie Siedepunkt und Löslichkeit, in einzelnen Fällen ein ähnliches Verhältnis aufgezeigt²⁾. Am eingehendsten wurden diese Tatsachen durch Biach³⁾ untersucht, der fand, daß in den folgenden 17 homologen Reihen dieselbe Regelmäßigkeit vorkommt.

n-Dicarbonsäuren der Fettreihe, *n*-Fettsäuren, *n*-Paraffine, Alkyljodide, Alkylcyanide, Alkyl-methyl-ketone, Acyl-amide, Säure-anhydride, α -Oxysäuren, Ketonensäuren, *n*-Diamine, Lactame, δ -Valerolactame, Dicarbonsäureanhydride, Acyl-fenchyl-amide, Alkyl-malonsäuren und Alkyl-bernsteinsäuren.

Nach ihm zeigen auch viele andere physikalische Eigenschaften wie Siedepunkt, spezif. Gewicht, Molekularvolumen, Viskosität und Löslichkeit einiger Homologen ähnliche Verhältnisse.

¹⁾ B. 10, 1286 [1877].

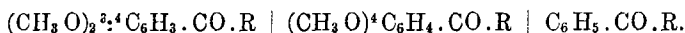
²⁾ Henry, C. r. 99, 1157; E. Lamouroux, C. r. 128, 998.

³⁾ Ph. Ch. 50, 43 [1905].

Nun fanden vor mehreren Jahren bei ihren im Zusammenhang mit der Untersuchung des Urushiols ausgeführten synthetischen Versuchen Majima und Nakamura¹⁾ eine gleichartige Erscheinung bei einigen fettaromatischen Verbindungen, wie dies die folgende kleine Tabelle erkennen läßt:

	Schmp.	Δt
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	79—80°	+ 15°
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	64—65°	— 10°
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	74—75°	
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	56—57°	+ 6°
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	50—51°	+ 1°
$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	49—50°	

Da aber hier nur drei Verbindungen aus jeder Reihe verglichen wurden, hielten wir es für wünschenswert, noch mehrere Verbindungen in solchen homologen Reihen darzustellen, um die allgemeine Gültigkeit dieser Erscheinung zu prüfen. Wir bereiteten deshalb nach früher mitgeteiltem Verfahren²⁾ die folgenden drei Reihen von fettaromatischen Ketonen.



Tatsächlich fanden wir dabei in diesen drei homologen Reihen dieselbe Erscheinung wieder, und zwar, daß der Schmelzpunkt der Ketone mit gerader Kohlenstoffzahl in der Seitenkette immer höher ist als der seiner beiden direkten Nachbarn mit ungerader Kohlenstoffzahl in der Seitenkette, wie die folgende Tabelle erläutert:

Seitenkette ·CO·R	Schmp. der Verbindungen		$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$
	$(\text{CH}_3\text{O})_2^{3,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$	$(\text{CH}_3\text{O})^4\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$	
·CO·C ₁₀ H ₂₁		49°	
·CO·C ₁₁ H ₂₃	68 — 69°	62.5°	45°
·CO·C ₁₂ H ₂₅	59.5 — 60°	59°	41—42°
·CO·C ₁₃ H ₂₇	74 — 75°	67°	54—55°
·CO·C ₁₄ H ₂₉	64 — 65°	65—66°	50—51°
·CO·C ₁₅ H ₃₁	79 — 80°	72—73°	59—60°
·CO·C ₁₆ H ₃₃	67 — 68°	70.5°	56—56.5°
·CO·C ₁₇ H ₃₅	82 — 83°	77—77.5°	

Dieselbe Erscheinung bei fettaromatischen Verbindungen beobachteten schon früher Sabatier und Murat³⁾ bei den ω, ω' -Diphenyl-*n*-paraffinen:

¹⁾ B. 46, 4094 [1913].

²⁾ Majima, Nakamura, loc. cit.

³⁾ C. r. 156, 1430, 1951 [1913].

	Schmp.
$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	71°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	26°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	flüssig
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	flüssig

Sabatier und Mallet¹⁾ synthetisierten auch die fettaromatischen Ketone $C_6H_5 \cdot CO \cdot R$ nach einem katalytischen Verfahren, aber die Schmelzpunkte der - von ihnen dargestellten niederen Glieder von $R = CH_3$ bis $R = C_8H_{17}$ zeigten kein so regelmäßiges Verhalten, wie bei den höheren zu beobachten war.

Wir begnügen uns damit, in drei fettaromatischen Ketonen neue augenscheinliche Beispiele für die merkwürdige Erscheinung in den homologen Reihen beizutragen.

Hinsichtlich der Ursache dieser Erscheinung gibt es zurzeit noch keine befriedigende Erklärung. Nachdem die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung auf die chemische Konstitution der organischen Verbindungen angewandt worden war, versuchten zuerst Falk und Nelson²⁾, dann Eustace J. Cuy³⁾ von diesem Gesichtspunkt aus Deutungen zu geben, von welchen die Hypothese des letzteren bislang die beste zu sein scheint.

25. W. Eller und L. Klemm: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Amine.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1921.)

Während Anilin und Anthranilsäure durch Sulfurylchlorid lediglich im Kern chloriert werden, führt die Einwirkung auf *p*-Amino-phenol zur Bildung eines kernchlorierten Chlor-amins.

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin ist von Wenghöfer⁴⁾ untersucht worden, der dabei 2.4.6-Trichlor-anilin in 14–15 % Ausbeute erhielt, daneben nur ein wasserlösliches, als Anilin-Chlorhydrat angesprochenes Produkt. Dieses Ergebnis glaubten wir anzweifeln zu müssen, da Anilin-Chlorhydrat nur mit Hilfe der gemäß der Gleichung:



¹⁾ C. r. 158, 830 [1914].

²⁾ Am. Soc. 32, 1640 [1910].

³⁾ Am. Soc. 42, 503 [1920].

⁴⁾ J. pr. [2] 16, 451 [1877].