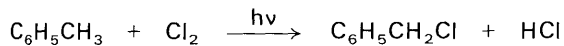


intramolekularen Substitution steht der ganze Bereich zwischen den Extremen S_N2 und S_N1 offen.

Radikalische Substitution

Benzylchlorid



Die Apparatur besteht aus einem 250-ml-Kolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer, das fast bis zum Boden des Kolbens reicht (Meßbereich 110–160°C) und einem Rückflußkühler. Vor den Kolben sind eine Chlor-Stahlflasche, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und eine Sicherheitsflasche geschaltet. Das obere Ende des Kühlers ist mit einer Gasableitung verbunden, die (zur Vernichtung der Abgase HCl und Cl_2) über der Oberfläche von starker Natronlauge in einem 1-l-Kolben endet und weiter in den Abzug führt. Der Reaktionskolben steht in einem Ölbad oder Babo-Trichter. Möglichst nahe schräg über dem Reaktionskolben wird eine starke Lichtquelle – zweckmäßig ein Reflektor mit Tageslichtglühbirne von 200 W – aufgebaut. Im Reaktionskolben erhitzt man 115 ml (100 g; 1,09 mol) reines Toluol zu starkem Sieden, schaltet die Lichtquelle an und läßt lebhaft Chlor einströmen. Mit zunehmender Chlorierung steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an. Man bricht das Einleiten ab, sobald (nach 2–4 h) die Innentemperatur 156°C erreicht hat. Dann wird der Ansatz im Vakuum destilliert. Dabei fängt man die Hauptmenge bei etwa 63–70°C/12 Torr auf; der Siedepunkt des reinen Benzylchlorids liegt bei 64°C/12 Torr. Ausbeute 89–96 g (65–70%). – Das im Vakuum destillierte Präparat ist reiner und haltbarer als das unter Atmosphärendruck destillierte, weil sich hierbei stets HCl abspaltet. Da das Benzylchlorid eine starke Reizwirkung auf die Augen ausübt, führt man alle Operationen einschließlich des Reinigens der verwendeten Apparaturen im Abzug aus.

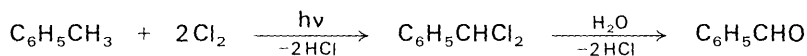
Die Nachbarschaft des Benzolkerns verleiht dem Chlor in der Seitenkette eine erhöhte Reaktivität für nucleophile Substitutionen. Benzylchlorid geht daher die typischen Umsetzungen der Alkylhalogenide besonders leicht ein; siehe Herstellung des Phenylmethylthiols (S. 160). Die Hydrolyse mit heißem wässrigem Alkali führt zum Benzylalkohol, einer bei 205°C siedenden farblosen Flüssigkeit.

Versuch: Spaltung von Benzylchlorid mit Kaliumhydroxid – Man erhitzt einige Tropfen Benzylchlorid mit (halogenfreiem) methanolischem Kaliumhydroxid einige min im Reagenzglas im siedenden Wasserbad. Dann verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an, schüttelt Ungelöstes mit Ether aus und gibt einige Tropfen verd. Silbernitrat-Lösung zu der wässrigen Lösung.

Der analoge Versuch mit reinem Brombenzol läßt keine Bromidionen auftreten: Unterschied zwischen aliphatisch und aromatisch gebundenem Halogen.

Versuch: Analyse des Benzylchlorids – Die Spaltung zur quantitativen Halogenbestimmung in Substanzen, die aliphatisch gebundenes Halogen enthalten, führt man nicht nach Carius im Einschmelzrohr aus, sondern durch Hydrolyse mit eingestellter methylalkoholischer Lauge. (Mit der Kontrolle des dargestellten Präparats über man diese häufig verwendete Methode der Bestimmung des Äquivalentgewichts.) Man kocht in einem öfter benutzten, gut ausgedämpften kleinen Rundkölbchen eine genau eingewogene Menge Benzylchlorid (etwa 1 g) mit dem 1,5fachen der berechneten Menge methylalkoholischer 1N Natronlauge 1 h unter Rückfluß, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und titriert nach Phenolphthalein-Zusatz mit 0,5N Salzsäure die überschüssige Lauge zurück. – Diese Methode ist natürlich nur anwendbar, wenn keine anderen Säuren entstehen. In letzterem Falle wird das Halogen mit Rhodanid nach Volhard titriert. – Die viel gebrauchte methanolische Natronlauge stellt man sich am besten auf Vorrat her, indem man in 100 ml Methylalkohol – ethylalkoholische Lauge verharzt bald – 25 g reines Natriumhydroxid durch Erwärmen oder durch Stehenlassen über Nacht löst, von Carbonat abfiltriert und den OH⁻-Gehalt durch Titration bestimmt.

Benzaldehyd über Benzylidendichlorid



In 57,5 ml (50,0 g, 0,55 mol) siedendes Toluol leitet man in gleicher Weise, wie für die Darstellung des Benzylchlorids (Präparat S. 173) beschrieben, so lange trockenes Chlor ein, bis die Innentemperatur auf 187 °C gestiegen ist. (Man überzeuge sich, daß eine Gewichtszunahme um 40 g eingetreten ist). Das so gewonnene rohe Benzylidendichlorid kocht man mit gut wirkendem Rückflußkühler unter Einleiten eines schwachen Kohlendioxid-Stroms mit 500 ml Wasser und 150 g gefällttem Calciumcarbonat (oder Schlammkreide oder feinpulverisiertem Marmor) 4 h im Ölbad von 130 °C. Dann nimmt man den Kolben aus dem Bad und treibt aus dem noch heißen Gemisch den Benzaldehyd mit Wasserdampf über. Man saugt den Rückstand auf der Nutsche heiß ab und säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure stark an. Beim Abkühlen scheidet sich die Benzoesäure als Nebenprodukt der Reaktion in glänzenden Blättern ab (sie ist mit Wasserdampf etwas flüchtig). Sie wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert; Schmp. 121 °C. Das Wasserdampfdestillat wird 2mal mit nicht zuviel Ether ausgeschüttelt; die Etherlösung unterschichtet man in einer Pulverflasche unter Umrühren mit dem Glasstab nach und nach mit 40proz. Natriumhydrogensulfid-Lösung, die dabei zu einem steifen Brei der Aldehyd-Additionsverbindung (siehe S. 360) erstarren muß. Man schüttelt hierauf mit aufgesetztem Stopfen, den man von Zeit zu Zeit lüftet (Schutzbrille!), energisch durch, bis aller Benzaldehyd gebunden ist (Geruchskontrolle!) saugt dann ab und wäscht mit Ether nach. Das feste Salz spaltet man durch Eintragen in 500 ml 15proz. Natriumcarbonat-Lösung, aus der man dann ohne Pause den freigemachten Aldehyd mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wird ausgeethert, die Etherlösung

mit wenig
liert; Sdp. 1
Ausbeute 3
parats müs

Benzylid
Sie dient a
Diese wird
gruppe eing
nicht faßba

C₆

Die Phot
der C—Cl-B
Methylidic
den höheren
der am seku
Selektivität s
schränkt der
Wie bei de
Kohlenwasser
moleküls ent
benutzt – ver
thylradikal lö
Chloratom g
ter in Gang.

Star
Kett

Der Ke

Mit Chlo
Elektrons g
Reaktivität
zurückzuke

338
631