

IV.

349. Otto Fischer: Einwirkung von Chloral und Aldehyd auf Toluol.

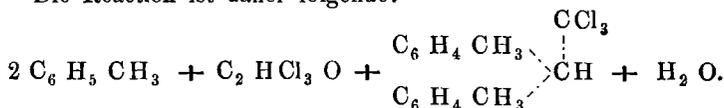
Hr. Kerl stellte zuerst im hiesigen Laboratorium das Dimethylphenyltrichloräthan sowie auch das Dimethylphenyldichloräthylen dar und analysirte diese Körper. Als derselbe darauf das Studium der Chemie verliess, wurde mir durch Hrn. Prof. Baeyer die weitere Untersuchung dieser Körper übertragen. Ich folge daher bei der Beschreibung der Darstellung dieser Substanzen im wesentlichen den Angaben des Hrn. Kerl.

Dimethylphenyltrichloräthan.

Setzt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Toluol (ein Ueberschuss von Toluol ist für die Ausbeute noch günstiger) concentrirte Schwefelsäure hinzu, indem man lebhaft umrührt, so tritt bald eine ziemlich starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelrothbraun. Man setzt dann unter Abkühlen so lange Schwefelsäure zu, bis die Masse breiig wird. Nach einigem Stehen wird die ganze Masse fest. Die Reaction ist bald vollendet. Man giesst das Produkt in viel Wasser und kocht es mit heissem Wasser mehrere Male aus, bis alles Chloral entfernt, löst in Alkohol, oder in Aether-Alkohol, entfärbt durch Thierkohle und erhält so die reine Verbindung in sehr schönen Krystallen. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.4287 Gr. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.1938 H₂O und 0.2633 C, ferner gaben 0.367 Gr. 0.165 H₂O und 0.824 CO₂ = 0.0183 H und 0.2247 C, endlich gaben 0.336 Gr. 0.4626 AgCl = 0.1142 Cl. Diese Zahlen führen zu der Formel C₁₆ H₁₅ Cl₃.

	Berechnet.	Gefunden.	
C ₁₆	61.3	61.4	61.2
H ₁₅	4.8	5.0	5.0
Cl ₃	33.9	34.0	
	<hr/> 100.0	<hr/> 100.4	

Die Reaction ist daher folgende:



Das Dimethylphenyltrichloräthan schmilzt bei 89°; es löst sich in etwa 2 Theilen Aether und 40 Theilen Alkohol. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich.

Dimethylphenyldichloräthylen.

Das Dimethylphenyltrichloräthan giebt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht HCl ab und es entsteht ein Körper von

der Zusammensetzung $C_{16} H_{14} Cl_2$, der sich beim Erkalten in langen Nadeln, die äusserst glänzend sind, abscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	69.36	69.06	69.13
H_{14}	5.06	5.28	5.26
Cl_2	25.58	25.9	25.8.

Der Körper schmilzt bei 92° , löst sich in 2 Theilen Aether und etwa 35 Theilen Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Natriumamalgam, sowie Zinkstaub und Salzsäure reduciren beide Körper. Doch konnte daraus bis jetzt noch kein ganz chlorfreier Körper erhalten werden, obschon dieselben bereits 4 Monate mit Natriumamalgam behandelt wurden.

Dinitrodimethylphenyltrichloräthan: $C_{16} H_{13} (NO_2)_2 Cl_3$.

Dieser Körper entsteht beim Behandeln der Trichloräthan-Verbindung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis alles gelöst ist. Er krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, kurz prismatischen, aber sehr glänzenden Kryställchen, die bei $121-122^{\circ}$ schmelzen.

Dibromdimethylphenyltrichloräthan: $C_{16} H_{13} Br_2 Cl_3$.

Diesen Körper erhielt ich beim Behandeln von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Ditolyltrichloräthan mit $2 Br_2$. Es entweichen bald Bromwasserstoffdämpfe und die Einwirkung ist nach einigen Tagen beendet. Dampft man den Schwefelkohlenstoff ab, und behandelt nun mit etwas Petroleum-Aether, so erhält man ein schön weisses Pulver, das aus Alkohol in schön glänzenden, irisirenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt bei 148° . Mit Kalilauge behandelt, spaltet er ein Molekül HCl ab.

Auch das Dimethylphenyldichloräthylen giebt eine gut krystallisirende Nitroverbindung.

Interessant war es, das Verhalten des Dimethylphenyltrichloräthans gegen Oxydationsmittel zu erfahren.

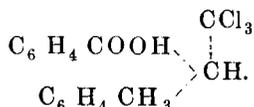
Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan.

Wenn man dasselbe mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, und zwar gehören dazu 5—6 Tage, so scheidet sich eine feste Masse aus, welche man abfiltrirt, mit kohlen-saurem Ammoniak auskocht und mit Salzsäure fällt. Man erhält so eine Säure, die aus Eisessig und Alkohol in tafelförmigen Kryställchen sich abscheidet. Die Säure wurde aus dem mehrmals umkrystallisirten Natriumsalz abgeschieden und zeigte endlich einen constanten Schmelzpunkt bei 173 bis 174°

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₆	55.89	55.77
H ₁₃	3.78	3.69
O ₂	9.32	
Cl ₃	31.00	30.82
	<u>100.00.</u>	

Es wird also hierbei folgende Verbindung erhalten:



Man hüte sich, zum Auskochen des Oxydationsgemisches stärkere Alkalien anzuwenden, da sich leicht Salzsäure abspaltet und man ein Gemisch von C₁₆ H₁₃ O₂ Cl₃ und C₁₃ H₁₂ O₂ Cl₂ erhält, welche Verbindungen sich kaum durch Krystallisation trennen lassen.

Behandelt man diese Säure mehrere Monate mit Natriumamalgam so geht Chlor heraus und man bekommt eine der gechlorten ähnliche Säure, die jedoch noch nicht analysirt wurde.

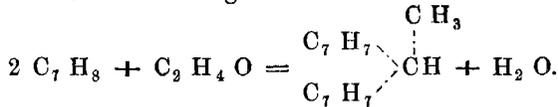
Die bei der Oxydation des Ditolyltrichloräthans entstehende Monocarbonsäure bildet schön krystallisirende Alkalisalze. Das Barytsalz, sowie Kalk- und Magnesia-Salz sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

Dimethylphenyläthan CH₃ . CH . (C₆ H₄ . CH₃)₂.

Trägt man in gut abgekühlte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaften Schütteln so viel Paraldehyd ein, dass die Schwefelsäure davon 1—1½ pCt. enthält und fügt dann allmählig auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol zu, so färbt sich die Masse bald rothbraun. Man verhindere dabei jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis; darauf giesst man die gut geschüttelte Masse, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in viel Wasser, wobei die Farbe in schmutziges Grün übergeht und sich auf der Oberfläche ein schweres Oel abscheidet, welches man nach vollständigem Absetzen abhebt und mit Aether schüttelt. Nebenbei tritt immer eine ziemlich bedeutende Quantität Harz auf, welches man ebenfalls mit Aether schüttelt. Destillirt man nun von der ätherischen Lösung den Aether ab und unterwirft man den Rückstand der fractionirten Destillation, so geht ein, bei 295 bis 298° constant siedender, in reinem Zustande fast wasserheller Kohlenwasserstoff über, den man mittelst metallischen Natriums trocknet und so leicht rein erhält. Die Analyse führte zur Formel C₁₆ H₁₈.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₁₆	91.43 pCt.	91.63 pCt.
H ₁₈	8.57 -	8.50 -

Die Reaction ist also folgende:

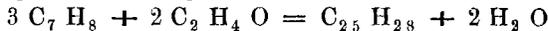


Man kann sich in dieser Weise das Dimethylphenyläthan in beliebig grossen Quantitäten verschaffen, da die Ausbeute etwa der Menge des angewandten Aldehyds entspricht oder 30—40 pCt. im Ganzen beträgt. Von 300 Gr. Aldehyd und 600—650 Gr. Toluol erhielt ich über 300 Gr. vom reinen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist ein angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches selbst bei -20° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Neben dieser Reaction verläuft noch eine weitergehende Condensation, indem man nämlich aus dem über 300° siedenden Destillate noch einen Kohlenwasserstoff abscheiden kann, der gegen $350\text{--}360^\circ$ siedet und eine nicht unangenehm riechende, schwere Flüssigkeit ist. Die Analyse dieses mehrmals fractionirten Kohlenwasserstoffs ergab folgende Zahlen:

$$\begin{array}{l} \text{C} = 91.5 \text{ pCt.} \\ \text{H} = 8.9 \text{ -} \end{array}$$

so, dass möglicherweise folgende Reaction verläuft:



für $\text{C}_{25} \text{H}_{28}$ berechnen sich folgende Zahlen:

$$\begin{array}{ll} \text{C}_{25} & 91.45 \\ \text{H}_{28} & 8.54. \end{array}$$

Diese nebenbei verlaufende Reaction tritt aber gegen die Haupt-
Reaction so weit, was Ausbeute anbetrifft, zurück, dass sie durchaus nicht die elegante Synthese des Dimethylphenyläthans beeinträchtigen kann. Ich erhielt nämlich auf 400 Gr. von diesem Körper nur etwa 25 Gr. des höhersiedenden Kohlenwasserstoffs. Letzterer lieferte bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz ziemlich gut krystallisirt und möglicherweise über die Constitution des Kohlenwasserstoffs Aufklärung giebt.

Das Dimethylphenyläthan liefert mit rauchender Salpetersäure in der Kälte eine sehr hübsche Nitroverbindung, die äusserst glänzende, wenn auch kleine Krystalle bildet.

Mit Brom behandelt entweichen Ströme von Bromwasserstoff; es konnte jedoch noch keine krystallisirende Bromverbindung erhalten werden.

Verhalten des Dimethylphenyläthans gegen Oxydationsmittel.

Oxydirt man diesen Kohlenwasserstoff mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure 4—5 Tage lang, so scheidet sich eine feste Säure ab, die man abfiltrirt, mit Natronlauge auskocht, und mit Salz-

säure fällt. Ihre Salze, namentlich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren in langen, dicken Nadeln. Nach mehrmaligem Abscheiden aus dem oft umkrystallisirten Kalisalz, wurde eine bei 222° constant schmelzende Säure erhalten.

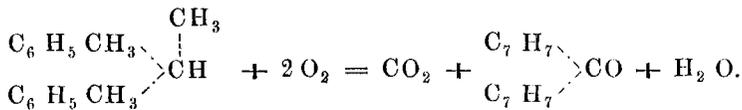
Zieht man das Oxydationsgemisch mit Alkohol oder Aether aus, so krystallisiren daraus grosse Prismen, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhält. Der Körper schmilzt bei 94° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$C = 85.56 \text{ pCt.}$$

$$H = 6.73 \text{ -}$$

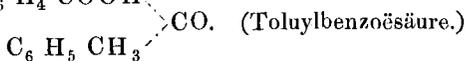
Diese Werthe stimmen genau mit den Zahlen die Hr. Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethan für das Dimethylphenylketon gefunden hat. In der That zeigte der Körper dieselben Eigenschaften wie das von Weiler dargestellte Keton.

Bei der Oxydation wird also die CH_3 -Gruppe, welche vom Aldehyd herrührt, als CO_2 abgespalten, ähnlich wie Aethylbenzol-Benzoesäure liefert.



Die Substanz bildet grosse rhombische Prismen und ist in Alkohol, Aether, Holzgeist ziemlich leicht löslich.

Das Auftreten dieses Ketons machte es wahrscheinlich, dass auch die von mir bei der Oxydation des Dimethylphenyläthans dargestellte Säure identisch sei mit der von Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans gefundenen Monocarbonsäure von der Formel:



In der That bestätigte sich diese Annahme vollständig, indem die Säure sowohl durch Analyse, als Schmelzpunkt, als sonstige Eigenschaften mit der von Weiler erhaltenen Säure identisch sich erwies.

Methylanthracen.

Beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans durch eine mit Bimstein gefüllte glühende Röhre, erhält man einen festen Kohlenwasserstoff, den man entweder durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation reinigen kann. Derselbe sublimirt in farblosen, jedoch häufig schwach gelb gefärbten Blättchen, die denen des Anthracens nicht unähnlich sind, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, schwer in Eisessig und krystallisirt aus diesen in zusammengehäuften Blättern.

Mit Pikrinsäure in Benzollösung heiss zusammengebracht, bildet

er eine in grossen, oft zolllangen, rubinrothen Nadeln krystallisirende Verbindung von schönem Glanze.

Der Körper schmilzt bei 200° , sublimirt aber schon über 100° .

Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_{15}H_{12}$ und durch folgende Thatsachen glaube ich bewiesen zu haben, dass man es hier mit dem nächsten Homologen des gewöhnlichen Anthracens zu thun hat.

Oxydirt man den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure und Eisessig, indem man ihn circa $\frac{1}{2}$ Stunde lang damit kocht, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser, oder auch schon von selbst, ein gelber Körper ab, der in Eisessig schwer löslich ist, in langen, gelben Nadeln sublimirt und bei 283 — 284° schmilzt. Die Analyse ergab, dass man es hier mit einer Anthrachinoncarbonsäure von der Formel:



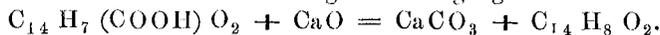
zu thun habe, welche Verbindung auch kurz vorher von Hrn. Weiler beim Durchleiten des Dimethylphenylmethans durch eine glühende Röhre und Oxydation des dabei entstehenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurde, und wodurch daher die Identität des von Weiler und mir erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{12}$ constatirt ist.

Da Hr. Weiler in Folge der viel leichteren Zugänglichkeit des von mir dargestellten Dimethylphenylaethans, auf die weitere Ausföhrung und Ausarbeitung des Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{12}$ verzichtete, so bin ich augenblicklich mit diesem, nach mehr wie einer Richtung hin interessanten Körper beschäftigt.

Ich kann darüber vorläufig nur Folgendes berichten.

Beim Schmelzen mit Aetzkali giebt die Antrachinonmonocarbonsäure dem gewöhnlichen Anthrachinon ähnliche Farbenerscheinungen. Bei 180 — 200° wird die Schmelze blauviolett, welche Farbe bald in rothviolett, später in roth übergeht.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, dass man es hierbei mit einem Anthracenabkömmling zu thun habe, wurde die Antrachinonmonocarbonsäure mit Natronkalk in einer Röhre auf eine Temperatur von 280 — 300° erhitzt. Die Masse färbte sich violett und in den vorderen Theil der Röhre sublimirten gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Sublimiren den constanten Schmelzpunkt 272 — 273° zeigten. Ich glaube daher, diese Nadeln für Antrachinon halten zu dürfen. Es findet also hierbei folgender Vorgang statt:



Dibrommethylantracen $C_{15}H_{10}Br_2$.

Behandelt man das Methylantracen in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Br, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und man erhält nach beendigter Reaction und Abdampfen des CS_2 , eine Bromverbindung, welche aus Chloroform, Eisessig u. s. w. in goldgelben,

schönen Nadeln krystallisirt, die in grossen dünnen Nadeln sublimiren und bei 156° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel: $C_{15}H_{10}Br_2$.

V.

350. Emil Jäger: Ueber eine Verbindung von Chloral mit Thymol.

Das Studium der Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe hat ergeben, dass dabei der Sauerstoff des Aldehydes durch zwei Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird.

Da nun die Phenole sich gegen die Aldehyde ganz ähnlich verhalten, war anzunehmen, dass diese Reactionen nach ebenso einfachen Gesetzen verlaufen könnten. Die Verbindungen aus dieser Klasse, die Baeyer beschrieben hat¹⁾, wie Pyrogallussäure mit Bittermandelöl, salicyliger Säure, Formaldehyd u. s. w., gehören aber einer complicirteren Reihe an. Ich habe deshalb eine Untersuchung des Thymols in dieser Richtung unternommen, weil zu erwarten war, dass dieser Körper, der so gut krystallisirende Derivate liefert und durch sein einfaches Verhalten ausgezeichnet ist, verhältnissmässig leicht zu dem gesteckten Ziele führen würde.

Dithymyltrichloräthan $C_{22}H_{27}Cl_3O_2$.

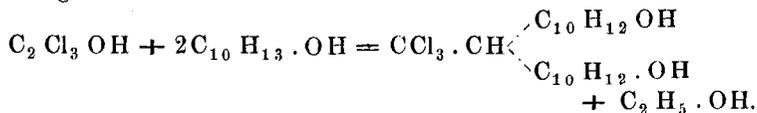
Löst man in einem Molekül Chloral zwei Moleküle Thymol auf, und bringt dann, unter guter Abkühlung und Umrühren, etwa die 4 bis 5fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu, so scheidet sich allmählig eine weisse, harzartige Masse ab, die in Wasser gebracht, bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Produkt kocht man mit Wasser, nöthigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, krystallisirt einige Male aus Alkohol um und erhält so einen, in ziemlich grossen monoklinen Spiessen mit 1 Molekül Alkohol krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 + 1$ Mol. Alkohol ist. Die Analyse gab:

$$C = 61.43 \text{ pCt.}; H = 6.24 \text{ pCt.}; Cl = 24.91 \text{ pCt.}$$

Die Theorie verlangt:

$$C = 61.44; H = 6.28; Cl = 24.80.$$

Die Umsetzung fand unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:



¹⁾ Diese Berichte V, SS. 25, 280 und 1094.