

63. Karl Elbs und Otto Wittich: Ueber die Einwirkung des Chlorpikrins und Chloroforms auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

[Mittheilung aus dem Freiburger Universitätslaboratorium.]

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber einige mit Chlorpikrin und Chloraluminium ausgeführte Synthesen hat der eine von uns schon früher eine kurze Mittheilung gemacht.¹⁾ Damals wurde auch das Tritolylmethan darzustellen versucht, jedoch ohne günstiges Ergebniss, wesshalb die Versuche vorläufig nicht weitergeführt wurden. Die Angaben von Anschütz und Klein über die vortheilhafte Wirkung des Schwefelkohlenstoffs als Verdünnungsmittel der Reaktionsmasse veranlassten eine Wiederaufnahme der Untersuchung. Das Gemisch von Chlorpikrin und Toluol wurde mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt, im Uebrigen das gleiche Verfahren, wie bei der Darstellung des Triphenylmethans eingehalten; der Analogie nach war zu erwarten, dass das Produkt, eine schwarzbraune, halb feste Masse, aus einem Gemische von viel Tritolylmethan und Tritolylkarbinol mit wenig Ditolylmethan bestehe; aus dem Harze liess sich jedoch durch kein Lösungsmittel ein reiner Körper gewinnen, weshalb es geschmolzen, mit Zinkstaub gemischt und aus Glasretorten destillirt wurde. So bekam man ein hellgelbes Oel, welches durch einmalige fraktionirte Destillation in einen zwischen 270—290° C. siedenden Antheil und in einen erst oberhalb 360° übergehenden getrennt wurde. Der erstere erwies sich als Ditolylmethan, der zweite, weitaus überwiegende, als Tritolylmethan. Die Ausbeute ist befriedigend. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht das hellgelbe, hochsiedende Oel, welches genau die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}$ hat, aus einem Gemenge mehrerer Stellungsisomeren, woher es auch rühren mag, dass es bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, selbst bei -10° C. erst halb fest ist und keine Neigung zu krystallisiren zeigt, Eigenschaften, die angesichts der ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit des Triphenylmethans auffallen müssen. Weitere Versuche werden zeigen, ob man das auf obige Weise dargestellte Tritolylmethan als chemisches Individuum auffassen darf und wenn nicht, ob eine Trennung der Isomeren möglich ist.

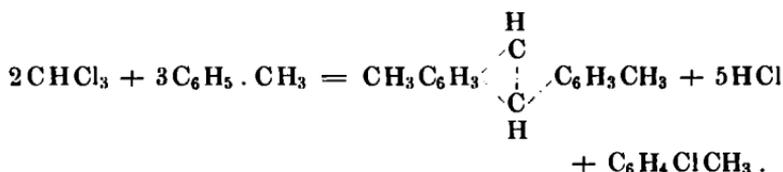
Es war von Interesse zu versuchen, wie die Umsetzung verläuft, wenn man behufs Gewinnung von Tritolylmethan das Chlorpikrin durch Chloroform ersetzt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1274.

Ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff hat schon Schwarz¹⁾ die Reaktion ausgeführt, aber kein Tritolylmethan, sondern nur eine geringe Menge eines festen Körpers erhalten, welchen er als Tetratolyläthan bzw. Tetratolyläthylen ansprach. Wir erhielten wenig Ditolylmethan und Tritolylmethan, in guter Ausbeute dagegen einen Körper, der offenbar identisch ist mit dem von Schwarz beschriebenen; die Zusammensetzung, die Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt (215—216° C.) trafen zu; das chemische Verhalten der Substanz aber wies darauf hin, dass sie ein Anthracenderivat sei. In der That passen die Analysenresultate ebensogut oder noch besser auf ein Dimethylanthracen als auf ein Tetratolyläthan:

		Ber. für Dimethylanthracen		
		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$		
Ber. für Tetratolyläthan		$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	Gefunden
$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdots \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$				
C	92.8	93.2		93.0 pCt.
H	7.2	6.8		7.2 x

Dieses Auftreten von Dimethylanthracen hatte nichts Ueberraschendes, nachdem in letzter Zeit von Friedel und Crafts²⁾, Anschütz und Eltzbacher³⁾, Anschütz und Angelbis⁴⁾ mehrfach darauf hingewiesen worden war, dass unter Umständen bei Synthesen mittelst Chloraluminium Anthracenderivate entstehen. Bei der Bildung des Dimethylanthracens geht die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich:



Wir haben allerdings bisher das obiger Gleichung zufolge auftretende Chlortoluol noch nicht rein dargestellt, aber doch bei der Destillation des überschüssigen, nicht in Reaktion eingegangenen Toluols eine zwischen 125—160° C. siedende Fraktion erhalten, worin das Chlor qualitativ nachgewiesen wurde. Je nach dem Mengenverhältniss der Reagentien schwankt auch der Gehalt des Reaktionsproduktes

1) Diese Berichte XIV, 1526.

2) Bull. soc. chim. 41, 322.

3) Diese Berichte XVI, 623; XVI, 1435.

4) Diese Berichte XVII, 165.

an Dimethylantracen. Wie zu erwarten, erhält man umso mehr Tritolylmethan, je grösser unter sonst gleichen Umständen der Toluolzusatz ist. Die Einwirkung ist stets weit ruhiger mit Chloroform als mit Chlorpikrin und wird ganz entschieden durch Sonnenlicht begünstigt. Besondere Versuche haben dargethan, dass keineswegs die durch den Sonnenschein erfolgende Erwärmung die wirkende Ursache ist. Folgendes Verhältniss hat sich als das beste für die Gewinnung des Dimethylantracens herausgestellt:

3 Theile Toluol, 3 Theile Schwefelkohlenstoff, 1 Theil Chloroform, 2 Theile Chloraluminium.

Von den beiden genauer bekannten Dimethylantracenen scheint das von uns dargestellte verschieden zu sein.

Van Dorp¹⁾ giebt für das von ihm aus Xylolchlorid gewonnene den Schmelzpunkt 200° C., für das zugehörige Chinon den Schmelzpunkt 153° C. an.

Zincke und Wachendorff²⁾ schieden aus Theeröl ein Dimethylantracen vom Schmelzpunkt 224—225° C. aus, dessen Chinon bei 155° C. schmilzt.

Der Schmelzpunkt unserer Substanz liegt bei 215—216° C., einerlei, ob man das Sublimat oder die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle anwendet. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bekommt man fast in theoretisch berechneter Menge das Chinon, welches in blassgelben Nadeln sublimirt und in fast weissen, haarfeinen Nadeln aus Alkohol krystallisirt; der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C. Mit der weiteren Untersuchung dieses Dimethylantracens und mit der Darstellung anderer homologer Anthracene aus Chloroform, conjugirten Kohlenwasserstoffen und Chloraluminium ist Hr. Walter Motz beschäftigt.

1) Ann. Chem. Pharm. 169, 207.

2) Diese Berichte X, 1482.