

beim Triphenyl-methylchlorid unter besonderen Bedingungen noch gelingt, den Menthyläther darzustellen, so erhält man aus dem Phenylbiphenyl-naphthyl-methylchlorid nur Carbinol; es hat offenbar ein Austausch zwischen dem Chloratom des Carbinolchlorids und dem Hydroxyl des Menthols stattgefunden.

Triphenylmethyl-*l*-menthyläther, $(C_6H_5)_3C.O.C_{10}H_{20}$.

10 g Menthol und 7 g Triphenylchlormethan, gelöst in 23 g reinem, trockenem Pyridin, werden während vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einrühren in 300 ccm Wasser wird das ausgeschiedene Öl mit verdünnter Säure gewaschen, bis es krystallinisch erstarrt (10 g). Beim Behandeln mit 100 ccm kaltem Äther hinterbleiben 0.6 g Carbinol. Die ätherische Lösung scheidet den Menthyläther in großen Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei $135 - 136^\circ$ (korr. $137 - 138^\circ$) schmelzen.

0.1696 g Sbst.: 0.5444 g CO_2 , 0.1292 g H_2O .

$C_{39}H_{45}O$. Ber. C 87.44, H 8.54.

Gef. » 87.54, » 8.52.

Auch die Überführung des Carbinols in den Ester einer optisch-aktiven Säure, wie Camphersäure und Campher-sulfonsäure, gelang nicht. Die Carbinolchloride geben noch mit Pyridin Verbindungen, mit Nicotin jedoch nicht. Das durch Ersatz des Chloratoms im Carbinolchlorid entstehende Amin besitzt keine basischen Eigenschaften; es gelang nicht, statt Ammoniak Äthylendiamin einzuführen, um das Molekül zur Salzbildung zu befähigen; das Chloratom ließ sich auch nicht durch den Coniin-Rest ersetzen.

Der einzige gangbare Weg, um die Trennung in die optischen Isomeren durchzuführen, scheint in der Überführung in den optisch-aktiven Amyläther zu bestehen, den wir in gut krystallisierter Form bereits erhalten haben. Wir möchten uns die Trennung in die optischen Antipoden vorbehalten.

416. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús: Reduktion aromatischer Alkohole mittels aliphatischer Alkohole.

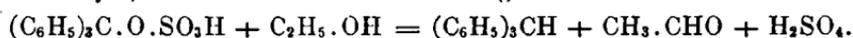
(Mitteilung aus dem Chem. Laborat der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.)

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Triphenyl-methan und analoge Kohlenwasserstoffe lassen sich am leichtesten und schnellsten darstellen durch Einwirkung von Alkohol auf die Lösung der Carbinole oder Carbinolchloride in konzentrierter Schwefelsäure. Die Reduktion vollzieht sich langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen.

Triphenyl-methan. 10 g Triphenylcarbinol oder Triphenylmethylchlorid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und dazu 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure allmählich unter Rühren zugefügt, so daß die Temperatur 70—80° nicht übersteigt. Die intensiv gelbe Farbe des Carbinolsulfats verschwindet bald, und es beginnt die krystallinische Ausscheidung des Triphenylmethans. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaktion beendet. Der Kohlenwasserstoff wird abfiltriert und aus Benzol umkrystallisiert. Durch Eingießen der Schwefelsäurelösung in Wasser erhält man noch mehr, aber weniger reines Produkt.

Das Carbinolsulfat oxydiert bei dieser Reaktion den Alkohol zu Aldehyd, der weiterhin in Acetal umgewandelt wird:



Auch Methylalkohol ist in gleicher Weise verwendbar.

Tri-biphenyl-methan, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$. 2.5 g fein gepulvertes Tri-biphenyl-methylchlorid oder -carbinol werden in 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und in 300 ccm Alkohol so eingerührt, daß die Temperatur etwa 70° beträgt. Die anfangs intensiv rot gefärbte Lösung beginnt langsam sich zu entfärben und gleichzeitig einen farblosen krystallinischen Niederschlag auszuscheiden. Man erhitzt auf dem Wasserbad noch $\frac{1}{4}$ Stunde bis zur Entfärbung und gießt die Flüssigkeit in viel kaltes Wasser. Der abfiltrierte, getrocknete Niederschlag (2.5 g) wurde mit 100 ccm Äther ausgekocht, der Rückstand (2.0 g) zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Durch Mischprobe wurde die Identität mit dem bei 235—236° schmelzenden, auf anderem Wege erhaltenen Tri-biphenyl-methan¹⁾ festgestellt.

Diphenyl-methan aus Benzhydrol. 1.5 g Benzhydrol werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß die Temperatur 70—80° nicht übersteigt. Nach einstündigem Stehen gießt man das Reaktionsprodukt auf 200 ccm Wasser. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und destilliert. Bei 10 mm und 120° erhält man 0.8 g reines, beim Abkühlen im Kältegemisch in feinen Nadeln erstarrendes Diphenylmethan.

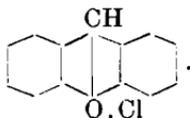
Diese Beispiele lassen sich beliebig vermehren; die neue Reaktion ist jedoch bei Carbinolen mit Naphthalin-Kernen nicht anwendbar. Ebensovienig läßt sie sich in allen den Fällen verwerten, wo die Schwefelsäure allein schon Wasserabspaltung oder andere tiefgreifende Veränderungen, wie beim Benzhydrol²⁾ bewirkt. Aus Toluylhydrat entsteht beispielsweise ausschließlich Stilben.

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung S. 3178.

²⁾ Cannizzaro, A. 92, 114.

Unsere neue Reduktionsmethode erinnert stark an die von Fosse¹⁾ früher beschriebene Reduktion von Xanthydrolen mittels Alkohol und Halogenwasserstoffsäure. Auch das trockne Bromid oder Sulfat des Dinaphthoxanthydrols läßt sich nach Fosse²⁾ durch Erwärmen mit Alkohol zum Dinaphthoxanthen reduzieren.

Fosse hat aber ausdrücklich bemerkt, daß die Literatur kein einziges Beispiel eines Carbinolchlorids vom Typus $>\text{CHCl}$ aufzeige, das seine Reaktion zu geben vermag. Die Reaktion von Fosse blieb deshalb auf die Xanthydrole beschränkt, und Fosse³⁾ glaubte deren Ausnahmestellung durch den Ring-Sauerstoff erklären zu müssen, welcher den Hypochloriten vergleichbare, stark oxydierende Oxoniumsalze bilden sollte:



Nachdem Gomberg⁴⁾ bereits auf die Reduzierbarkeit des sehr unbeständigen Triphenylmethyljodids durch Alkohol hingewiesen hatte, verwendete H. Kauffmann⁵⁾ später die Reduktionsmethode von Fosse, offenbar ohne die Mitteilungen von Fosse zu kennen, mit sehr gutem Erfolg bei methoxylierten Carbinolen. Durch Erhitzen mit Chlorzink und Alkohol gelang es H. Kauffmann, auch das Triphenylcarbinol selbst zu reduzieren.

Unsere Reaktion zeigt nun, daß ganz allgemein auch die sekundären und tertiären aromatischen Stammcarbinole selbst diese eigentümliche Oxydationswirkung auf Alkohole zeigen, wenn man das geeignete Lösungsmittel für diese Carbinole, nämlich konzentrierte Schwefelsäure, anwendet. Ketone, die sich auch in Schwefelsäure lösen, wie Benzophenon und Di-biphenyl-ke-ton, werden durch Alkohole dagegen nicht verändert.

Es interessierte uns noch, das Verhalten von Triphenylmethyl bei der Reduktion mittels Platin und Wasserstoff nach der Methode von Fokin-Willstätter kennen zu lernen. Obgleich das Chinon selber hierbei ausschließlich Hydrochinon liefert, so war es dennoch nicht ausgeschlossen, daß ein möglicherweise chinoid gebauter Kohlenwasserstoff, wie das Triphenylmethyl, andere Hydrierungsprodukte als nur Triphenylmethan ergeben würde.

¹⁾ R. Fosse, C. r. 133, 100, 881 [1901].

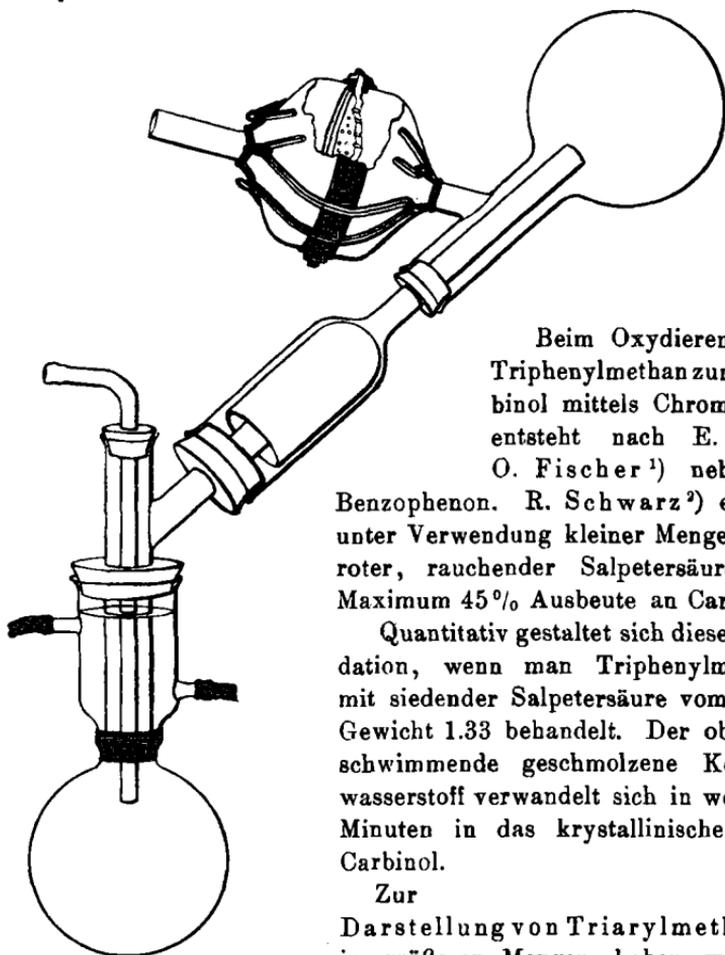
²⁾ C. r. 139, 601 [1904].

³⁾ C. r. 133, 1219 [1901].

⁴⁾ B. 35, 1836 [1902].

⁵⁾ H. Kauffmann und A. Grombach, B. 38, 2702 [1905]; H. Kauffmann und I. Fritz, B. 41, 4422 [1908].

2.5 g Triphenylmethyl, in 150 ccm absolutem Äther suspendiert und mit 0.5 g Platinmohr versetzt, wurden unter Schütteln binnen 8 Stunden vollständig reduziert. Das in Äther sehr schwer lösliche Triphenylmethyl war dabei unter völliger Entfärbung vollständig in Lösung gegangen. Die Lösung enthielt aber ausschließlich reines Triphenyl-methan.



Beim Oxydieren von Triphenylmethan zum Carbinol mittels Chromsäure entsteht nach E. und O. Fischer¹⁾ nebenbei Benzophenon. R. Schwarz²⁾ erhielt unter Verwendung kleiner Mengen von roter, rauchender Salpetersäure im Maximum 45% Ausbeute an Carbinol.

Quantitativ gestaltet sich diese Oxydation, wenn man Triphenylmethan mit siedender Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.33 behandelt. Der obenauf schwimmende geschmolzene Kohlenwasserstoff verwandelt sich in wenigen Minuten in das krystallinische feste Carbinol.

Zur

Darstellung von Triarylmethylen in größeren Mengen haben wir die

Apparatur gegenüber der früher angegebenen durch Anbringung einer aus der Figur ersichtlichen, möglichst stabil und luftdicht eingebauten,

¹⁾ E. und O. Fischer, B. 37, 3355 [1904]; O. Fischer und W. Heß, B. 38, 335 [1905].

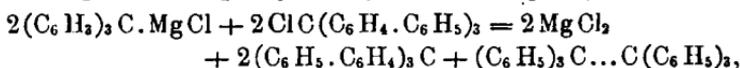
²⁾ R. Schwarz, Am. Soc. 31, 848 [1909]; vergl. E. S. Smith, Am. 19, 702 [1897].

goßflächigen Filtrierplatte bedeutend verbessert, so daß das Filtrieren, Absaugen und Auswaschen des oft sehr feinen Krystallmehls glatt vonstatten geht.

30 g Triphenylmethylchlorid, 200 ccm trocknes Benzol und 60 g Naturkupfer C¹⁾, das man nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther allmählich bis auf 350° im Vakuum während mehrerer Tage erhitzt, werden in dem einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben während einer halben Stunde über freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann filtriert. Nach Entfernung dieses Kolbens samt Filter wird das Filtrat im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbad etwa zur Hälfte verdampft, die Dämpfe entweichen durch ein auf den Kolbenhals aufgesetztes Abzugsrohr. Unter Eiskühlung und heftigem Schütteln läßt man die Krystallisation vor sich gehen. Man filtriert, saugt im Kohlensäurestrom ab, wäscht mit Benzol nach und trocknet.

Das Herausnehmen des Triphenylmethyls und das Einfüllen in die Reduktionsbirne, sowie alle anderen komplizierten Manipulationen führt man in einer großen, umgestülpten, mit Kohlendioxyd gefüllten Glasglocke aus, auf deren Boden durch einen Trichter ein kräftiger Kohlensäurestrom sich ergießt.

Wir haben auch noch die Darstellung eines »gemischten« Hexaphenyl-äthans versucht, indem wir die aus 10 g Triphenylmethylchlorid dargestellte Magnesiumverbindung auf 15 g Tri-biphenylmethylchlorid zur Einwirkung brachten. Es entstand aber hierbei nur ein Gemenge von Tri-phenyl-methyl und Tri-biphenyl-methyl:



und es ließen sich die zwei verschiedenen charakteristischen Peroxyde trennen.

Derselbe Versuch, mit der gleichen Magnesiumverbindung und Phenyl-fluorenyl-chlorid durchgeführt, ergab nicht krystallisierbare Substanzen.

¹⁾ Nach dem Vorschlag Schlenks, A. 372, 17 [1909].