

Über die Einwirkung von Chloroform auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Vorläufige Mittheilung.

Von **Max Hönig** und **Franz Berger**.

(Aus dem Laboratorium des Professor Dr. J. Habermann an der k. k. technischen Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Bei der grossen Ähnlichkeit, welche das Naphtalin mit dem Benzol in vielen Beziehungen besitzt, war es sehr naheliegend, dass Chloroform in Gegenwart von Chloraluminium auf den ersteren Kohlenwasserstoff ganz analog einwirken werde, wie auf den letzteren. Es war daher zu verwundern, dass die Friedel-Crafts'sche Reaction bis vor circa einem Jahre noch nicht auf das Naphtalin angewendet worden war. Um jene Zeit theilte H. Schwarz¹ mit, dass er jene Versuche angestellt, dass es ihm aber nicht gelungen sei, irgend welche analysenreine Substanzen aus dem Reactionsproducte auszuscheiden. Trotz dieser entmuthigenden Publication glaubten wir dennoch, jene Versuche aufnehmen zu müssen und erlauben uns, nachfolgend unsere bis jetzt erhaltenen Daten darüber mitzutheilen, da wir durch den Eintritt der Ferien für einige Zeit an der Fortsetzung gehindert sind.

Wir stellten die Versuche in der Weise an, dass wir immer 50 Grm. Naphtalin mit beiläufig 20 Ctm. wasserfreiem Chloroform in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen des Naphtalins erhitzen und dann in kleinen Portionen Aluminiumchlorid eintrugen, nachdem uns ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Einwirkung zwar schon in der Kälte, aber äusserst langsam vor sich gehe. Beim Eintragen des Aluminiumchlorides konnten wir ebenso, wie H. Schwarz, die

¹ H. Schwarz: Ber. d. chem. Gesell. XIV, 1532.

Farbenveränderung von grünblau durch violett nach schwarz beobachten. Die Masse wird beim weiteren Eintragen des Chloraluminiums immer zähflüssiger, wobei auch die Entwicklung von Salzsäure erlahmt, welche am Anfange eine äusserst stürmische ist. Nach etwa 1—1½ Stunden ist die Reaction für oben angegebene Mengenverhältnisse beendet. Das Rohproduct wird nun mit siedendem Wasser unter lebhaftem Umschütteln versetzt, um das überschüssige Chloraluminium zu zersetzen; dann lässt man erkalten, giesst das darüberstehende Wasser ab und trocknet den Rückstand — einen Körper, der alle äusseren Merkmale eines Peches besitzt.

Vielfache Versuche, durch Lösungsmittel dem Reactionproducte einen wohlcharakterisirten Körper zu entziehen, scheiterten. Schliesslich hat sich das folgende Verfahren als das Günstigste erwiesen. Das Rohproduct wird mit Benzol übergossen, in welchem es sich äusserst leicht schon in der Kälte löst. Man filtrirt hierauf, um von den mechanisch eingeschlossenen Aluminium-Verbindungen zu trennen und destillirt dann den grössten Theil des Benzols ab. Es bleibt ein schweres dunkelbraunes Öl zurück, das nun der Destillation aus kleinen Retorten von schwerschmelzbarem Glase unterworfen wird. Hiebei verfährt man so, dass man die Temperatur unter gewöhnlichem Drucke bis 230° steigen lässt, wodurch das unangegriffene Naphtalin, welches stets vorhanden ist, entfernt wird. Nun wird im luftverdünnten Raume weiter destillirt, was wesentlich die Ausbeute an Rohdestillat steigert. Das Thermometer steigt rapid und erst weit über 360° scheint die Destillation zu beginnen, welche sich durch Entwicklung grügelber Dämpfe anzeigt. Das Destillat besitzt im Anfange eine canariengelbe Färbung und erstarrt sofort, es wird aber beim Steigern der Temperatur bis zur Rothglut immer dunkler und zuletzt geht ein zähes rothbraunes Öl über. In den Retorten, die meist vollständig deformirt sind, bleibt eine poröse Kohle zurück. Nach mehrmaligen Wegungen stellten sich die Mengenverhältnisse der einzelnen bei der Destillation erzielten Fractionen folgendermassen:

Naphtalin 20—25%, Rohdestillat 35—45%, Kohle 35—40% vom Gewichte des angewendeten Naphtalins.

Das Destillat, welches eine stark nach Naphtalin riechende Masse von schmutzig dunkelgrüner Farbe vorstellt, wird behufs der Weiterverarbeitung am zweckmässigsten in heissem Essigäther gelöst, dann die Lösung stark eingeeengt und nun erkalten gelassen. Nach längerem Stehen hat sich eine bedeutende Masse eines mit einem schmierigen Öle durchtränkten Körpers abgeschieden, die man auf einem Leinwandfilter mittelst einer Pumpe absaugt und mit kleinen Mengen von kaltem Essigäther wäscht. Es ist überraschend, wie schnell der auf dem Filter befindliche feste Rückstand immer reiner wird, bis er zuletzt eine canariengelbe Farbe angenommen hat. Um aus dem Filtrate noch die letzten Reste dieses Körpers zu erhalten, ist es nothwendig, den Essigäther vollständig zu verdampfen, da jenes gelbe Product in den Ölen bei Gegenwart des genannten Lösungsmittels äusserst löslich zu sein scheint. Nach diesem hier mitgetheilten Verfahren erhält man von der gelben Substanz gegen 35—40% vom Gewichte des Rohdestillates.

Diese gelbe krystallisirte Substanz wird nun zuerst mit heissem Alkohol behandelt, um sie dadurch von noch etwa anhaftenden schmierigen Producten zu trennen, welche in Alkohol sogar in der Kälte verhältnissmässig leicht löslich sind, im Gegensatze zu der krystallisirten Materie. Erst die bereits einmal aus Alkohol umkrystallisirte Partie — noch lange kein einheitlicher Körper — wird nun oftmals aus kleinen Mengen von heissem Essigäther umkrystallirirt, wobei das herausfallende Product immer weisser wird und schliesslich den Schmelzpunkt von 189—190° (unc.) annimmt, der sich auch bei den weiteren Krystallisationen nicht mehr ändert. In diesem Zustande stellt die Substanz weisse Blättchen mit einem schwachen Stiche in's Gelbe mit lebhaftem Glanze vor, die oben erwähnten Schmelzpunkt besitzen. Sie lösen sich äusserst leicht schon in der Kälte in Aceton, Benzol, Chloroform und Xylol, beim Erwärmen in Äther, Amylalkohol und Essigäther und schwierig in heissem Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Eisessig.

Die aus Essigäther bis zur Constanz des Schmelzpunktes umkrystallisirte Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende procentische Zusammensetzung, wofür sich als einfachste Formel $C^{14}H^{10}$ berechnen lässt.

- I. 0·2014 Grm. Substanz im Vacuum bei 100° getrocknet, ergaben 0·6967 Grm. Kohlensäure und 0·1148 Grm. Wasser;
 II. 0·2105 Grm. Substanz wie oben behandelt, ergaben 0·7276 Grm. Kohlensäure and 0·1133 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich :

	I.	II.	$\overbrace{C_{14}H_{10}}$
C	94·34%	94·27%	94·38%
H	6·33	5·98	5·62

Da aber die von uns angewendete Reaction nach allen bisher gemachten Erfahrungen zu einem Körper von bedeutend höherem Molekulargewicht führen sollte und die Resultate der Analysen auch thatsächlich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen auf die Formeln verschiedener Kohlenwasserstoffe stimmen, die sich nach dem hier abspielenden Prozesse möglicherweise bilden können, so müssen wir es vorläufig unentschieden lassen, welche atomistische Zusammensetzung unserer Verbindung zukommt; doch hoffen wir im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung, die dem Verhalten dieses Körpers gegen Oxydationsmittel und dem Studium verschiedener seiner Derivate zunächst gelten soll, einen endgiltigen Aufschluss über die Constitution desselben zu erhalten. Ein Versuch, mit Hilfe der Dampfdichte — ausgeführt nach der von Habermann modificirten Dumas'schen Methode im Schwefeldampf — Aufschluss über die Molekulargrösse zu erhalten, ergab wohl eine Zahl, die auf ein Vielfaches und zwar das Dreifache des oben erwähnten einfachsten Ausdruckes für die Zusammensetzung dieser Substanz hindeutet, aber wir können derselben keine genügende Beweiskraft zumessen, da sich ein geringer Theil der Substanz gesetzt hatte.

Wir möchten hier nicht unerwähnt lassen, dass unser Kohlenwasserstoff mit dem von O. Zeidler¹ im Rohanthracene aufgefundenen Synanthren in vielen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit zeigt. Weitere Versuche über den Grad der Übereinstimmung der Eigenschaften müssen wir uns vorbehalten, bis wir in den

¹ O. Zeidler: Ann. Chem. Pharm. 191, 298.

Besitz genügender Mengen dieses Kohlenwasserstoffes gekommen sind.

Bis jetzt ist es uns erst gelungen, den soeben beschriebenen Körper in reinem Zustande darzustellen. Bei der Verarbeitung hat sich aber herausgestellt, dass in dem Rohdestillate und zwar im krystallisirten Theile noch zwei andere Verbindungen vorliegen, von denen die eine den Schmelzpunkt 215° (unc.) und darüber zu besitzen scheint, während die andere schon zwischen $170-175^{\circ}$ (unc.) flüssig wird, doch finden sich dieselben nur in sehr geringen Mengen. Das Hauptproduct des Rohdestillates ist ein zähes braunes Öl, das trotz des Behandelns mit den verschiedensten Lösungsmitteln keinen festen Körper abscheidet. Die eingehende Untersuchung aller dieser Kohlenwasserstoffe behalten wir uns vor.

Brünn, im Juli 1882.
