107. Ueber die Condensation von Dichloräther mit den Kresolen;

von Carl Brückner.

Die von Wislicenus*) entdeckte und von ihm in Gemeinschaft mit H. Reinhardt, G. Zwanziger und M. Siegfried bearbeitete außerordentlich energisch verlaufende Reaction zwischen Dichloräther und Phenolen (Benzophenol, α - und β -Naphtol und Dioxybenzolen) habe ich im Anschlusse an jene Arbeiten an den *Kresolen* studirt.

1) *Trioxy-Tritolyläthane*.

Auch diese reagiren mit Dichloräther lebhaft unter Bildung analoger Producte, der *Trioxy-Tritolyläthane*.

Zu ihrer Darstellung mischt man 1 Mol. Dichloräther mit 3 Mol. des Kresols und beendet die unter Austritt von Salzsäure, Chloräthyl und Wasser stürmisch verlaufende Reaction schliesslich durch Erwärmen auf dem Dampfbade. *Ortho*- und *Parakresol* lassen sich von vornherein ihrer ganzen Menge nach mit Dichloräther mischen, wenn man auf 14 g des letzteren je 33 g der ersteren anwendet. Zum *Metakresol* aber darf man den Dichloräther nur allmählich hinzufliessen lassen, wenn die ganz besonders heftige Umsetzung nicht zu beträchtlichen Substanzverlusten führen soll.

Aus dem harzartigen schwach gefärbten Reactionsproducte destillirt man unverändertes Kresol im Wasserdampfströme ab, löst den Rückstand in Eisessig, dem man nach und nach etwas Zinkstaub hinzufügt, und filtrirt die farblos gewordene Lösung

*) Diese Annalen **243**, 151.

in viel Wasser. Die weissen flockigen Niederschläge wäscht man durch Decantation aus, bringt sie auf Saugfilter und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure.

Die *Trioxy-Tritolyläthane* werden so in Gestalt weisser amorpher Pulver erhalten, welche trocken luftbeständig sind, feucht aber sich an der Luft ziemlich schnell röthen. Alle Versuche sie, oder ihre später zu erwähnenden Derivate, zu krystallisiren, waren vergeblich. In Alkohol, Aether, Eisessigsäure, Essigester, Aceton und Benzol sind sie leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslich (Orthoverbindung unlöslich), in Chloroform und Petroläther sowie in Wasser ganz unlöslich. Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie stets als Harze zurück, welche sich nur sehr schwer von den letzten Antheilen der Lösungsmittel befreien lassen. Letzteres gilt auch dann, wenn man eine Lösung durch Zusatz von Petroläther oder Chloroform auszufällen sucht. Die milchig getrübbten Flüssigkeiten setzen dann in der Kälte das Harz nur langsam ab. Auch beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man trübe Flüssigkeiten, welche sich nur sehr unvollkommen klären. Am leichtesten und reinsten werden die Verbindungen, wie schon erwähnt, aus eisessigsaurer Lösung durch Eingiessen derselben in einen grossen Ueberschuss reinen Wassers gefällt.

Infolge dieser Eigenschaften läßt sich die Reinheit der *Trioxy-Tritolyläthane* nur durch Analyse verschieden häufig so gereinigter Präparate darthun. Selbstverständlich wurde jedesmal die Abwesenheit von Chlor und Aschenbestandtheilen besonders nachgewiesen.

Abweichungen der drei isomeren Verbindungen in ihren Löslichkeitsverhältnissen sind nur gegenüber Alkalilaugen zu erkennen.

Ortho-Trioxy-Tritolyläthan wird schon von verdünnter Kalilauge aufgenommen und erst durch Säuren — auch Koh-

lensäure — wieder niedergeschlagen. Die *Meta*- und *Para*-verbindung lösen sich nur in warmer concentrirter Lauge reichlich auf. Die gesättigte Flüssigkeit scheidet dann beim Erkalten einen Theil der Verbindung unverändert ab; ein anderer Theil fällt beim Verdünnen. Diese Niederschläge werden durch Waschen mit Wasser vollkommen alkalifrei. Der letzte gelöst bleibende Rest wird durch Säuren, auch Kohlensäure, gefällt. *Meta-Trioxo-Tritolyläthan* wird augenscheinlich von Alkalien noch etwas reichlicher als die *Para*-verbindung aufgenommen. Letztere bildet mit Alkalien die wenigst beständigen Metallderivate.

Die zur Elementaranalyse zu verwendenden Präparate wurden im Vacuum bis zu constantem Gewichte getrocknet. Beim Erwärmen fallen sie, ohne direct zu schmelzen, zu weich harzartigen, nach dem Erkalten glasig brüchigen Massen zusammen, und zwar die *Ortho*-Verbindung schon bei 85°, der Metakörper bei 90°, die *Para*verbindung erst gegen 100°. Oberhalb 130° treten tief greifende Zersetzungen ein.

Bei der Verbrennung ergaben

o-Trioxo-Tritolyläthan :

I. 0,1267 g Substanz : 0,3684 CO₂ und 0,0796 H₂O.

II. 0,1280 g " : 0,3719 " " 0,0835 "

m-Trioxo-Tritolyläthan :

III. 0,1870 g Substanz : 0,5410 CO₂ und 0,1227 H₂O.

IV. 0,1900 g " : 0,5500 " " 0,1250 "

p-Trioxo-Tritolyläthan :

V. 0,1320 g Substanz : 0,3841 CO₂ und 0,0820 H₂O.

VI. 0,2298 g " : 0,6669 " " 0,1475 "

Berechnet

Gefunden

			Ortho		Meta		Para	
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₂₈	276	79,31	79,30	79,23	78,90	78,95	79,37	79,15
H ₂₄	24	6,90	6,98	7,25	7,29	7,31	6,90	7,13
O ₈	48	13,79	—	—	—	—	—	—
	348	100,00.						

2) Triacetate der Trioxy-Tritolyläthane.

In Essigsäureanhydrid lösen sich die Trioxy-Tritolyläthane ziemlich leicht auf und gehen beim Kochen in Acetate über. Um das Maximum von Acetylgruppen einzuführen, wurde je ein Theil der ursprünglichen Verbindung mit 20 Th. Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 6 Stunden lang gekocht, die noch warme Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Weingeist versetzt und, nach völliger Umwandlung des Anhydrides, in viel Wasser gegossen. Es fielen schwach gelbliche Flocken, die mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

Bei der Elementaranalyse lieferten

Orthoverbindung :

I. 0,1775 g Substanz : 0,4783 CO₂ und 0,1010 H₂O.

II. 0,1810 g „ : 0,4865 „ „ 0,1017 „

Metaverbindung :

III. 0,1925 g Substanz : 0,5125 CO₂ und 0,1140 H₂O.

IV. 0,2215 g „ : 0,5942 „ „ 0,1240 „

Paraverbindung :

V. 0,1774 g Substanz : 0,4787 CO₂ und 0,1082 H₂O.

VI. 0,1165 g „ : 0,3151 „ „ 0,0675 „

Berechnet

Gefunden

			Ortho		Meta		Para	
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₂₀	348	73,42	73,49	73,30	72,61	73,16	73,59	73,76
H ₃₀	30	6,33	6,32	6,24	6,58	6,22	6,78	6,44
O ₆	96	20,25	—	—	—	—	—	—
	474	100,00.						

Behufs zweifelloser Feststellung ihrer Zusammensetzung wurden die Acetate noch je einer quantitativen Verseifung unterworfen, indem abgewogene Mengen mit abgemessenen Volumen titrirter alkoholischer Natriumäthylatlösung etwa 6 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt und dann mit Normal-säure bis zur Neutralität versetzt wurden.

Orthoverbindung : 0,1935 g Substanz mit 15 ccm Natriumäthylatlösung (= 11,175 ccm Normal-Alkali) verseift, mit 9,93 ccm Normal-Salzsäure zurücktitirt.

Metaverbindung : 0,5147 g Substanz mit 15 ccm derselben Natriumäthylatlösung erhitzt, mit 7,98 ccm Normal-Salzsäure zurücktitirt.

Paraverbindung : 0,2478 g Substanz, mit 15 ccm Natriumäthylatlösung verseift, erforderte zur Neutralisation 9,59 ccm Normalsäure.

Berechnet	Gefunden		
	Ortho	Meta	Para
3 C ₂ H ₅ O auf C ₂₉ H ₃₀ O ₆ 27,22	27,67	26,69	27,50.

Es ist damit dargethan, daß die Producte der Einwirkung von Dichloräther auf die drei Kresole in der That 3 Hydroxylgruppen enthalten.

Die *Triacetate* sind sämmtlich amorphe, schwach gelbliche Pulver, welche sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und auch in Chloroform lösen, in Wasser, Petroläther und Alkalilaugen, selbst concentrirten, unlöslich sind.

3) Oxydation der Trioxy-Tritolyläthane durch Eisenchlorid.

Eisenchlorid wandelt nach Wislicenus und Reinhardt *) das Trioxy-Tribenzyläthan oder Aethenyltriphenol in Isorosolsäure um.

Ganz ebenso werden Trioxy-Trinaphtyläthan nach Zwanziger **) in die Verbindung :

*) Diese Annalen **243**, 162.

) Daselbst **243, 168.

und Aethenyl-Triresorcin, -Tribrenzkatechin und -Trihydrochinon nach Siegfried *) in analog constituirte tief gefärbte Körper übergeführt.

Die farblosen Lösungen der Trioxy-Tritolyläthane in Eisessig werden beim Kochen mit Eisenchlorid unter Entwicklung von Salzsäure schnell tief braunviolett gefärbt. Allzugrofse Mengen des Oxydationsmittels scheiden dabei schwarze amorphe Massen ab, welche stark eisenhaltig sind und sich nicht in Eisessig lösen. Beträgt dagegen die Menge des Eisenchlorides wenig mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. des Trioxy-Tritolyläthans, so bleibt nach 6 stündigem Kochen fast die ganze Quantität des Oxydationsproductes gelöst und wird beim Einfiltriren in viel Wasser in Gestalt violettbrauner Flocken gefällt. Von einer geringen Beimengung von Eisen können dieselben durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Wasserzusatz befreit werden. Nachdem sie mit Wasser durch Decantation und schliesslich auf dem Filter gründlich ausgewaschen sind, trocknen sie im Vacuum zu dunklen pulvrigen Massen ein, welche sich ohne Aenderung auf 120° erwärmen lassen, bei 200° aber Zersetzung erleiden. In Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Aceton und Alkaliläugen sind sie löslich, unlöslich dagegen in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Petroläther. Aus den alkalisch-wässerigen Lösungen werden sie durch Säuren — selbst Kohlensäure — vollständig abgeschieden.

Die Elementaranalysen zeigten, dafs diese Oxydationsproducte isomer sind, der erwarteten Formel :

jedoch nicht entsprechen. Sie werden zwar ebenfalls durch Einwirkung von 1 Mol. Fe_2Cl_6 auf 1 Mol. des Trioxy-Tritolyl-

*) Diese Annalen **243**, 177, 182 u. 187.

äthans gebildet, sind aber Anhydride zweier Moleküle der zuerst entstehenden Phenolalkohole, in welchen die sechs Phenolhydroxyle unverändert geblieben sind :

Bei der Verbrennung lieferten nämlich die bei 120° getrockneten Verbindungen :

Orthoverbindung :

- I. 0,1826 g Substanz : 0,5193 CO₂ und 0,1031 H₂O.
 II. 0,1507 g " 0,4287 " " 0,0870 "

Metaverbindung :

- III. 0,2438 g Substanz : 0,6962 CO₂ und 0,1334 H₂O.
 IV. 0,2229 g " 0,6331 " " 0,1303 "

Paraverbindung :

- V. 0,2442 g Substanz : 0,6959 CO₂ und 0,1410 H₂O.
 VI. 0,1786 g " 0,5075 " " 0,1045 "

Berechnet für		Gefunden					
$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_3$ $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{O}_7$		Ortho		Meta		Para	
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	79,77 77,75	77,56	77,58	77,88	77,46	77,72	77,50
H	6,36 6,48	6,27	6,41	6,08	6,50	6,42	6,50
O	13,87 15,77	—	—	—	—	—	—
	100,00 100,00.						

Die Ueberführung dieser, aus alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct braunviolett färbenden Verbindungen in die Acetate bestätigte die Ergebnisse der Elementaranalyse vollkommen. Die Umwandlung erfolgt leicht bei 6stündigem Kochen ihrer Lösung in der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid nach Zusatz von etwas entwässertem essigsäurem Natrium. Nachdem der Anhydridüberschufs durch Alkohol zerstört ist, werden beim Eingieffen in viel Wasser gelbe Flocken gefällt, welche durch nochmaliges Lösen in Eisessig

und Niederschlagen mit Wasser rein erhalten werden. Diese Acetate bilden nach dem Trocknen im Vacuum gelbe Pulver, welche von Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform gelöst werden, in Petroläther und wässerigen Alkalien dagegen unlöslich sind. Bei 100° erleiden sie bereits Zersetzung.

Die Elementaranalysen lieferten übereinstimmend Zahlen, welche *nicht* zu den Formeln :

wohl aber für die Ortho- und Paraverbindung zu :

stimmen. Es gaben

Orthoverbindung :

I. 0,2034 g Substanz : 0,5392 CO₂ und 0,1157 H₂O.

II. 0,1957 g " 0,5190 " " 0,1094 "

Paraverbindung :

III. 0,1576 g Substanz : 0,4188 CO₂ und 0,0880 H₂O.

IV. 0,1668 g " 0,4433 " " 0,0915 "

	Berechnet für			Gefunden			
	C ₂₇ H ₂₆ O ₅	C ₃₁ H ₃₂ O ₈	C ₅₈ H ₅₈ O ₁₃	Ortho		Para	
				I.	II.	III.	IV.
C	75,35	69,92	72,35	72,30	72,33	72,47	72,49
H	6,05	6,02	6,03	6,32	6,21	6,20	6,10
O	18,60	24,06	21,62	—	—	—	—

Die Ergebnisse der Analysen der *Metaverbindung* dagegen waren durchaus andere. Dieselben lieferten aus :

I. 0,1068 g Substanz : 0,2932 CO₂ und 0,0600 H₂O.

II. 0,2430 g " 0,6656 " " 0,1363 "

Da es schien, als sei die Acetylierung nicht vollendet, so wurde das Product noch einmal in gleicher Weise mit

Essigsäureanhydrid behandelt, jedoch ohne anderen Erfolg denn es gaben :

III. 0,1750 g Substanz : 0,4796 CO_2 und 0,0978 H_2O .

Das Acetat des Farbstoffes aus der Metaverbindung zeigte demnach folgende von jeder der obigen Formeln abweichende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	Mittel
C	74,87	74,70	74,74	74,77
H	6,24	6,23	6,21	6,23
O	—	—	—	19,00
				100,00.

Mit diesen Abweichungen in den Ergebnissen der Elementaranalysen stimmen auch die Resultate der *quantitativen Verseifungen* überein. Es wurden abgewogene Mengen der Farbstoffacetate 8 Stunden lang mit 15 cbcm einer alkoholischen Natriumäthylatlösung erhitzt, welche 15,18 cbcm Normal-Natron äquivalent waren. Der Ueberschufs wurde durch Zurücktitriren mit Normal-Salzsäure ermittelt.

0,6055 g der Orthoverbindung bedurften 11,35 cbcm Normalsäure.

0,4149 g „ Paraverbindung „ 12,60 „ „

Das macht an $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ in Procenten :

Berechnet für $6\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ auf $\text{C}_{88}\text{H}_{68}\text{O}_4$	Gefunden	
	Ortho	Para
26,82	27,15	26,74.

Ganz anders die Metaverbindung, denn bei gleicher Behandlung erforderten :

I. 0,5671 g beim Zurücktitriren 13,26 cbcm Normalsäure.

II. 0,3518 g „ „ 13,98 „ „

Die Substanz ergab daher an $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$:

I.	II.
15,01 pC.	14,67 pC.

Es scheint danach bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid theilweise Anhydridbildung im Farbstoffmoleküle eingetreten und ein Gemenge verschiedener Verbindungen entstanden zu sein.