

nach ein Lepidin der Formel  $C_{10}H_9N$  und zweifellos identisch mit jenem Lepidin ist, das später Doebner und v. Miller (diese Berichte XIV, 2812) mittelst Glycol und Paraldehyd darstellten und von dem sie annehmen, dass es durch Einwirkung von intermediär gebildetem Crotonaldehyd entstehe. Die Fortsetzung dieses Versuches wurde nach der Veröffentlichung der Mittheilung von Doebner und v. Miller aufgegeben.

Gegenwärtig wird die Einwirkung von Erythrit, Mannit u. a. mehratomigen Alkoholen und Säuren auf aromatische Amide und Nitrokörper studirt, Versuche, die im Allgemeinen schon gezeigt haben, dass die entstehenden Körper ziemlich zahlreich, dass die Bedingungen guter Ausbeuten weit schwieriger zu ermitteln sind, so dass ihr Abschluss noch einige Zeit währen wird. So sei nur hervorgehoben, dass aus den Reaktionsprodukten von Mannit, Anilin und Nitrobenzol in ziemlich bedeutenden Mengen (circa 15 pCt. des Anilins) Amidophenol zu isoliren ist. Ich glaube zu der Bitte berechtigt zu sein, dass für die nächste Zeit Synthesen in vorgezeichnetem Sinne mir überlassen bleiben.

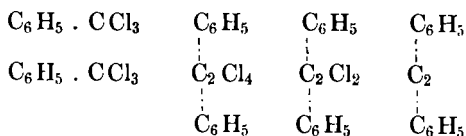
### 179. U. Hanhart: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.

(Eingegangen am 13. April.)

Unter den Abkömmlingen des Toluols beansprucht das Benzotrichlorid wegen seines grossen Reaktionsvermögens ein hervorragendes Interesse; auch ist es bei zahlreichen Synthesen verwerthet worden.

Ueber eine Enthalogenisirung des Benzotrichlorids, ohne dass zugleich ein eigentlicher Substitutionsprozess stattfindet, liegen aber noch keine Angaben vor und habe ich daher auf Veranlassung der Herren Weith und Merz einige Versuche<sup>1)</sup> in dieser Richtung unternommen.

Es liess sich für den Fall einer Enthalogenisirung des Benzotrichlorids noch am ehesten annehmen, dass eine Verankerung je zweier Molekülreste stattfinden und in dieser Weise, so wie je nach dem Betrage der Reaction Tolantetrachlorid, Tolandichlorid oder aber das Tolan selbst entstehen würde.



<sup>1)</sup> Vorläufige Mittheilungen. Diese Berichte XIII, 209.

Als Chlor entziehendes Mittel eignet sich nach meinen Versuchen ganz besonders reines, völlig oxydfreies Kupfer in Pulverform.

Wird solches Kupfer mit Benzotrichlorid stark durchfeuchtet und in einem Kolben mit Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, so erfolgt nach sehr kurzer Zeit eine sehr heftige Reaktion, die Flüssigkeit geräth in stürmisches Sieden und ist die Temperaturerhöhung eine so plötzliche und intensive, dass das Glasgefäß leicht springt. Ueberdies entweichen dicke Nebel und setzen sich im Steigrohr farblose Nadeln ab.

Die dunkle Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten mit Benzol ausgekocht, dann dieses verdampft und der erhaltene Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt, wobei ein nur schwach gefärbtes Oel überging, welches sehr bald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese Masse habe ich unter dem gewöhnlichen Luftdrucke fraktionirt destillirt. Sie begann um 260° überzugehen, von da an hob sich der Siedepunkt langsam bis 312°, wo er einige Zeit fast stationär blieb, um später wieder schneller bis über 320° zu steigen. Die einzelnen Fraktionen wurden aus Weingeist umkrystallisirt und zeigte sich hierbei, dass sie zwei Verbindungen, jedoch in sehr abweichenden Verhältnissen enthalten. Während nämlich die Fraktion von 260 bis 280° ganz überwiegend blättrige Bildungen oder auch gestreifte, salpeterähnliche Prismen, aber nur wenige, farblose Nadeln lieferte, fand bei den Fraktionen von höherem Siedepunkte das Umgekehrte statt, so gab namentlich die bei etwa 210°—213° übergegangene Partie fast nur Nadeln. Die verschiedenen Substanzen konnten durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt und völlig rein erhalten werden. Unter Umständen gehen die Blätter beim Umkrystallisiren in Prismen über; auch schmolzen sie wie diese bei 140°, so dass zweifellos nur eine und dieselbe Verbindung zugegen war.

Der Schmelzpunkt der Nadeln befand sich bei 60°.

Die Analyse a) der Prismen resp. Blätter, ferner b) der Nadeln führte zur Formel  $C_{14}H_{10}Cl_2$  und mussten hiernach isomere Tolandichloride entstanden sein.

	Gefunden		Berechnet
	a.	b.	
Kohlenstoff	67.61	67.58	67.47 pCt.
Wasserstoff	4.14	4.37	4.02 »
Chlor	28.16	28.41	28.51 »

Erwähnte zwei Chloride sind offenbar identisch mit den Tolandichloriden, welche zuerst Zinin<sup>1)</sup> durch Erhitzen des Tolantetra-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 289.

chlorids in alkoholischer Lösung mit Zink dargestellt hat und die auch von Limprecht und Schwanert<sup>1)</sup>, ferner von Liebermann und Homeyer<sup>2)</sup> erhalten worden sind. Letztere Forscher geben die Schmelzpunkte 143° und 63° an, womit meine Befunde nahezu übereinstimmen.

Uebrigens ist die Ausbeute an Tolandichloriden aus dem Benzotrichlorid eine ziemlich erhebliche, so erhielt ich auf 40 g des Trichlorids mit 100 g Kupfer nahezu 15 g der noch vermischten Chloride.

Es war zu vermuthen, dass das Tolandichlorid (Mischung der beiden Isomeren) bei der Destillation mit vielem überschüssigem Kupfer alles Chlor verlieren und so in Tolan übergehen würde. Die Destillation lieferte eine schwach gelbliche Substanz, welche bei 275—300° siedete und aus Aether in nahezu farblosen, harten, glasglänzenden Tafeln anschoß, welche bei 59° schmolzen. Diese Verbindung stimmte in den Eigenschaften mit dem Tolan überein (Schmelzpunkt des Tolans 60°), aber sie enthielt noch etwas Chlor und habe ich dasselbe trotz mehrfacher Versuche (einschliesslich neue Destillation mit Kupferpulver) nicht ganz entfernen können.

Durch Natriumamalgam geht das Tolandichlorid in alkoholischer Lösung, obschon nur sehr langsam, in Tolan über — und verhält sich hiernach in gleicher Weise wie unter solchen Umständen (nach Zinin, ferner Liebermann und Homeyer) das Tolantetrachlorid. Das aus dem Alkohol abgeschiedene Produkt, welches noch nicht gleichmässig schmolz und wahrscheinlich etwas Dibenzyl und Stilben enthielt, siedete in der Hauptsache zwischen 290—302°; aus dem Destillat bekam ich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Aether, dann Petroleumäther, schliesslich ganz normales, reines Tolan.

Wird das Tolandichlorid mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170° erhitzt, so verwandelt es sich in Dibenzyl. Das Produkt der Reaktion schoss aus Alkohol in farblosen, glänzenden Krystallblättchen an, schmolz wie Dibenzyl, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, bei 52° und ist seine Identität mit diesem Körper auch durch die Analyse bewiesen worden.

	Berechnet	Gefunden
C	91.98	92.30 pCt.
H	7.78	7.70 »

Barbier hat übrigens schon vor mehreren Jahren mitgetheilt, dass sich beim Erhitzen von Tolan mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor Dibenzyl bilde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 379.

<sup>2)</sup> Ibid. XII, 1974.

Wie das unverdünnte Benzotrichlorid, wird auf dem Wasserbade durch Kupfer auch die in Benzol gelöste Verbindung in Reaktion genommen und zwar ziemlich lebhaft angegriffen.

Ich habe auf 1 Theil Trichlorid ungefähr 2 Theile Benzol, sowie 3 Theile Kupferpulver angewandt und mehrere Stunden lang erwärmt. Das Benzol hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Körper, dem dunkle Schmiere anhing. Sie liess sich durch Aether abwaschen, und ist dann der Rückstand durch wiederholte Aufnahme und Anschliessenlassen aus warmem Benzol rein und in sehr schön ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten worden. Die Krystalle schmolzen, wie für das Tolantetrachlorid angegeben wird, bei  $163^{\circ}$ ; überdies bestätigte eine Chlorbestimmung, dass dieses Chlorid,  $C_{14}H_{10}Cl_4$ , sich gebildet habe.

	Gefunden	Berechnet
Cl	44.64	44.37 pCt.

Beim Erhitzen des Chlorids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstand in reichlicher Menge eine Verbindung, welche nach dem Schmelzpunkt wie überhaupt allen Eigenschaften nur Dibenzyl sein kann.

Das unverdünnte Benzotrichlorid liefert also mit Kupfer 2 isomere Tolandichloride, wogegen das in Benzol gelöste resp. verdünnte Trichlorid unter sonst denselben Umständen in Tolantetrachlorid übergeht.

Universität Zürich.

### 180. F. Beilstein: Ueber Petersburger Rhabarber.

(Eingegangen am 15. April.)

Der rühmlichst bekannte Forschungsreisende Przewalski brachte von seiner ersten Reise nach Asien Samen von ächtem Rhabarber mit. Die Samen stammten von *Rheum palmatum* und *Rh. officinale* her und waren in der chinesischen Provinz Kan-su gesammelt. Der Rhabarber gedeiht dort vortrefflich in einer Höhe von 8000 Fuss, ohne jede besondere Pflege.

Weil Boden und Klima der genannten Standorte sehr nahe dem Boden und Klima von St. Petersburg entsprechen, so machte Hr. Dr. E. v. Regel, Direktor des hiesigen, kaiserlichen botanischen Gartens, den Versuch, den mitgebrachten Samen hier anzupflanzen. Der Versuch gelang vollkommen: Die Pflanzen entwickelten sich ausgezeichnet und trieben grosse Wurzeln. Hr. Dr. v. Regel übergab