

bereits eine umfassende industrielle Verwerthung gefunden hat<sup>1)</sup>. Indem Ladenburg<sup>2)</sup> diese in der Anilinreihe erprobte Methode auf das Pyridin anwendete, ist es ihm gelungen, höhere Homologe dieser Base zu gewinnen. Bis jetzt hat er nur das Aethylpyridin beschrieben, es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass sich auf demselben Wege auch die Propylpyridine werden gewinnen lassen. Allein die Synthese des Coniins wird sich vielleicht noch einfacher durch die Einwirkung des Propyljodids bei hoher Temperatur auf das Piperidin bewerkstelligen lassen.

In dieser Richtung angestellte Versuche sind noch nicht zu einem Abschlusse gelangt; ich möchte aber schon heute Hrn. P. Ehestädt, der mich mit grossem Eifer und seltenem Geschick bei Ausführung derselben unterstützt, meinen besten Dank aussprechen.

## 211. A. Onufrowicz: Ueber die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid, Benzal- und Benzylchlorid.

(Eingegangen am 12. April.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Radziszewski unternahm ich das Studium der Einwirkung von Kupfer auf diese Substitutionsprodukte, welche entstehen, wenn in der Fettgruppe des Toluols ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden. Im Nachfolgenden stelle ich die Resultate dieses Studiums zusammen.

### I. Die Einwirkung von Kupfer auf Benzotrichlorid.

Als Material benutzte ich das von Kahlbaum bezogene Benzotrichlorid; nach mehrmaliger Fraktionirung von 1 kg des käuflichen Chlorids erhielt ich circa 400.0 g einer Fraktion, die bei 211—215° C. überdestillirte und die ich zu meiner Arbeit verwendete.

100.0 Benzotrichlorid, vermischt mit einem gleichen Quantum gepulverten Kupfers<sup>3)</sup>, erwärmte ich 10 Stunden lang im Wasserbade bis 100°; die Reaktion verlief, unter geringer Ausscheidung von Salzsäure, sehr ruhig. Nach Beendigung derselben restirte im Kolben eine feste Masse, deren Oberfläche mit einem geringen Quantum einer

<sup>1)</sup> Bei Versuchen, über welche demnächst berichtet werden soll, habe ich in dem industriellen Methylierungsproducte des Anilins auch das bis jetzt nur sehr wenig bekannte Tetramethylanilin (Amidotetramethylbenzol) aufgefunden.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVI, 2059.

<sup>3)</sup> Durch Reduktion des Kupferoxyds im Wasserstoffstrom erhalten.

dunklen, öligen Flüssigkeit bedeckt war. Nach Absonderung der letzteren extrahirte ich die Masse mit siedendem Alkohol. Nach Abkühlung dieser Lösung schied sich aus derselben ein körniger, mit Kupfersalz verunreinigter Körper aus. Die Extrahirung mit Alkohol gelang nur schwer unter Zeitverlust, und da nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation noch grosse, bis 2 mm lange Kryställchen im Kolben sichtbar waren, so benutzte ich Benzol, in dem sich auch die besagten Krystalle sofort auflösten. Nach dem Verdampfen des Benzols drückte ich die schmutzige Krystallmasse mit Fliesspapier aus und krystallisirte dieselbe aus siedendem Toluol um. Bei sehr langsamer Abkühlung der Lösung setzten sich am Boden des Gefässes gut geformte, ziemlich grosse, farblose Kryställchen mit Diamantglanz ab, die mehrmals aus Toluol umkrystallisirt, constant bei 162° schmolzen, d. i. bei derselben Temperatur, bei welcher auch das auf gewöhnliche Weise dargestellte Tolantetrachlorid schmilzt.

Die Analyse ergab:

1. aus 0.138 g der Substanz 0.246 g AgCl,
2. » 0.130 g » » 0.2327 g » .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>
Cl	44.85	44.45	44.37 pCt.

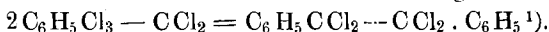
Weiterhin ergaben bei der Elementaranalyse:

0.3025 g Substanz 0.582 CO<sub>2</sub>, 0.1055 H<sub>2</sub>O,

somit:

	Gefunden	Berechnet
C	52.46	52.50 pCt.
H	3.86	3.12 »

Die Reaction verlief somit nach der Gleichung:



Da das Resultat der Reaction mit dem von Hrn. Hanhart<sup>2)</sup> angeführten nicht übereinstimmte, der wie bekannt Tolandichlorid erhalten haben soll, beschloss ich, in demselben Mengenverhältnisse, wie es Hanhart angegeben (40 Theile Benzotrighlorid auf 100 Theile Kupfer), die Arbeit zu wiederholen. Demzufolge vermischte ich 10 g auf 100° C. erwärmtes Benzotrighlorid mit 25 g Kupferpulver und erwärmte die Mischung mehrere Stunden hindurch im Wasserbade. Die Reaction verlief sehr ruhig unter langsamer Ausscheidung von gasförmiger Salzsäure, und in dem langen Ansatzröhrchen bildeten sich kaum merkbare

<sup>1)</sup> Ich muss bemerken, dass nach meinen Beobachtungen auch CCl<sub>4</sub> beim Erwärmen mit Kupfer bei 120° C. reichliche Mengen von C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> liefert.

Br. Radziszewski.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 898.

Spuren von langen, spinnenwebeartigen, dünnen Kryställchen. Nach dem Erkalten extrahirte ich die festgewordene Masse mit Benzol. Nach Verdampfung desselben verblieb ein gewissermaassen mit schwarzem Pech vermischter Krystallbrei, der den charakteristischen, zu Thränen reizenden Geruch des Benzylchlorids besass. Möglichst durch Ausdrücken mit Fliesspapier gereinigt, krystallisirte ich das Ganze anfangs aus Benzol, später aus Alkohol (in welchem sich die Krystalle nur sehr schwer lösen) um, und überzeugte mich, dass das gänzlich gereinigte Produkt bei derselben Temperatur wie das auf gewöhnliche Weise erhaltene Tolantetrachlorid schmilzt.

Weiterhin erwärmte ich 30 g Benzotrighlorid im Wasserbade mit einer gleichen Quantität Kupfer, extrahirte die erhaltene Masse mit Alkohol, dann mit Benzol, und theilte nach dem Verdampfen des Letzteren das erhaltene krystallinische Produkt in zwei Theile. Aus dem einen erhielt ich Kryställchen, die bei  $162^{\circ}$  schmolzen, den zweiten unterwarf ich (wie Hanhart) der Destillation. Dieselbe fing bei  $80^{\circ}$  C. an; — der bei  $250^{\circ}$  C. übergehende Antheil wurde fest und lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren ein Produkt, dessen Schmelzpunkt zwischen  $139—140^{\circ}$  C. liegt.

Daraus wäre zu schliessen, dass Hanhart bei der Destillation des rohen Produktes das Tolandichlorid eigentlich als Zersetzungsprodukt des ursprünglich entstandenen Tolantetrachlorids erhielt. Um dies zu constatiren, unterwarf ich das auf gewöhnliche Weise hergestellte Tolantetrachlorid einer Destillation. Hierbei schied sich Salzsäure aus, im Kolben blieb eine geringe Menge harzartiger, halb verkohlter Masse zurück und in der Vorlage sammelten sich: eine auch bei künstlicher Abkühlung nicht fest werdende Flüssigkeit, — und ein fester Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt bei  $142—143^{\circ}$  C., also bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkte des Tolandichlorids entspricht, schmolz.

Auch muss ich hier bemerken, dass Tolantetrachlorid mit Kupfer erwärmt Tolandichlorid giebt. Als ich nämlich 10 g Tolantetrachlorid mit einem gleichen Quantum Kupfers bis  $160^{\circ}$  erwärmte, erhielt ich im Halse des Kolbens eine bedeutende Menge farbloser Krystalle mit dem Schmelzpunkte  $62^{\circ}$  C., deren Analyse Nachstehendes ergab:

0.051 g Substanz ergaben  $\text{CO}_2 = 0.12525$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 0.02125$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$
C	66.97	67.47 pCt.
H	4.62	4.01 »

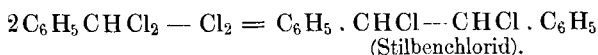
## II. Einwirkung von Kupfer auf Benzalchlorid.

Benzalchlorid mit einer gleichen Quantität Kupfer im Wasserbade 12 Stunden lang (bis zu  $100^{\circ}$  C.) erwärmt, bildete eine feste Masse,

welche ich mit Toluol extrahirte. Nach Verdampfen des Letzteren und Umkrystallisiren des Restes aus Alkohol erhielt ich lange, seiden-glänzende, blättrige, gelbliche Krystalle, die bei  $180^{\circ}$  schmolzen und bei der Analyse Folgendes ergaben:

0.1265 g Substanz lieferten 0.1440 g AgCl, also Cl = 28.16 pCt., anstatt der berechneten 28.28 pCt.

Somit verlief hier die Reaktion nach der Gleichung:



### III. Einwirkung von Kupfer auf Benzylchlorid.

Die Reaktion, die hier stattfand, bietet ein besonderes Interesse dar. Nach der Analogie mit den angeführten sollte dieselbe nach der Gleichung:



verlaufen, d. h. Dibenzyl liefern. Doch behauptet Zincke, welcher sich schon damit beschäftigte, dass »ein fester, harzartiger, zur Untersuchung wenig geeigneter Kohlenwasserstoff entsteht«.

Beim Erwärmen von 35 g Benzylchlorid im Wasserbade (bis  $100^{\circ}$  C. während 10 Stunden), im offenen Kolben mit der gleichen Menge Kupferpulver bemerkte ich keine Reaktion. Nun schmolz ich circa 20 g Benzylchlorid und Kupfer in ein Glasrohr ein und erhitze das Gemisch 12 Stunden lang im Luftbade bis  $150$ — $160^{\circ}$  C. Nach dem Herausnehmen des Rohres zeigte sich, dass das Kupfer nur wenig angegriffen war; darüber befand sich eine farblose, bläulich fluorescirende Flüssigkeit. Diese unterzog ich einer Destillation, bei welcher ich das Ganze in fast ganz gleiche Theile, nämlich a)  $130$ — $170^{\circ}$ , b)  $170$ — $190^{\circ}$  und c)  $190$ — $295^{\circ}$  theilte. Im Kolben blieb eine geringe Menge eines harzartigen Restes.

Die Fraktion  $190$ — $295^{\circ}$  C. ergab nach dem Abkühlen eine farblose, krystallinische Masse, die ich nach Ausdrücken mit Fliesspapier aus heissem Alkohol umkrystallisirte. Es resultirten farblose, bis 2 cm lange, stark glänzende Nadeln, deren Geruch an Dibenzyl erinnerte und die bei  $53^{\circ}$  C. schmolzen. Die wiederholt in derselben Weise vorgenommene Reaktion ergab stets dasselbe Resultat — und aus der Analyse dieser Krystalle folgt zweifellos, dass dieselben Dibenzyl sind, denn

0.203 g Substanz gaben  $\text{CO}_2 = 0.6860$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 0.1495$ ,

somit

C 92.16 und H 8.17 pCt.,

und

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  verlangt C 92.31 und H 7.69 pCt.

Um die Reaktion genauer zu erforschen, erwärmte ich im offenen Kolben (im Asbestbade Temperatur  $150$ — $160^{\circ}$ ) gleiche Mengen Benzyl-

chlorid und Kupfer 2 Stunden hindurch. Die Reaktion verlief unter Ausscheidung von Salzsäure ziemlich rasch. Nach dem Abkühlen stellte sich der Inhalt des Kolbens als eine harzige, zähe Masse dar, die in Alkohol nur wenig löslich war. Nun bediente ich mich des Benzols, nach dessen Verdampfen ein zähes, gelbliches, bläulich opalisirendes Harz resultirte, das der Destillation unterworfen, ein dunkelbraunes, unangenehm riechendes Liquidum ergab.

Fast ganz ebenso ging die Reaktion auch dann vor sich, als ich den Kolben mittelst eines Chlorcalciumröhrchens — sodass also nur die trockne Luft Zutritt hatte — verschloss. Ueber der Kupferschicht fand sich eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, die zwischen 110—360° destillirte; im Kolben blieb ausserdem eine bedeutende Menge des harzartigen Restes zurück. Das Destillat wurde nach dem Abkühlen nicht fest, — nur im Halse des Destillirkölbchens bemerkte ich Spuren der farblosen, krystallinischen Nadeln.

Als ich aber Benzylchlorid und Kupfer ebenfalls in gleichen Mengen von 110°—140° C. in trockner Kohlendioxydatmosphäre erwärmte, wobei schon bei 107° die Ausscheidung von Salzsäure aufing, und nach beendeter Reaktion die oberhalb des Kupfers befindliche Flüssigkeit der Destillation unterwarf, so erstarrte die zwischen 250 bis 280° C. übergehende Fraktion und lieferte Krystalle, die unzweifelhaft Dibenzyl sind. Gleiche Resultate erhielt ich beim Erwärmen von 20 g Benzylchlorid mit 5 g Kupfer in trockner Luft; — 10 g Benzylchlorid mit 5 g Kupfer in feuchter Kohlenensäureatmosphäre; — 10 g Benzylchlorid mit 7 g Kupfer in trockner Sauerstoffatmosphäre und endlich 6 g Benzylchlorid mit 3 g Kupfer im offenen Kolben.

In allen diesen Fällen erwärmte ich die Mischung bis auf 110 resp. 140°. Die erhaltene Masse extrahirte ich mit Alkohol, nach dessen Verdampfen ich den Rest der Destillation unterwarf und stets verhältnissmässig bedeutende Quantitäten eines unzweifelhaft die Eigenschaften des Dibenzyls zeigenden Körpers gewann.

Ich bin daher der Meinung, dass bei Anwendung von verhältnissmässig geringer Quantität Kupfer stets Dibenzyl entsteht. Ist aber Kupfer im Ueberschuss und hat die Luft freien Zutritt, so geht die Reaktion in der von Zincke angezeigten Richtung vor sich.

Dass die Wirkung der Luft auf die Oberfläche des Kupfers in diesem Falle als decidirend zu betrachten ist, beweist gewissermaassen der Umstand, dass, wenn ich 20 g Benzylchlorid mit 10 g Kupfer erwärmte (welch' Letzteres in den Kolben derart hineingeschüttet wurde, dass es ein Häufchen bildete, dessen Spitze über der Oberfläche der Flüssigkeit hervorragte), ich neben Dibenzyl eine bedeutende Menge einer harzigen, zähen Masse erhielt, die vielleicht als ein Derivat des Dibenzyls zu betrachten wäre.

Lemberg. Laboratorium des Hrn. Prof. Radziszewski. 1884.