

wasserfreie Warzen und Schuppen ab. Der Schmp. liegt bei  $239^{\circ}$ , die wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, bevor sie schmelzen.

**Benzophenondicarbonsäuremethylester**,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ .

Flache, säulenförmige Krystalle, Schmp.  $107^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $140^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohre liefert die Säure eine in Sodalösung unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in zu Drusen vereinigten, bei  $182^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihre Zusammensetzung stimmt genau zur Formel:  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ .

Das Chlorür,  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl})_2$ , krystallisirt in wasserhellen, prismatischen Krystallen, die bei  $110^{\circ}$  schmelzen. Die Lösung dieses Chlorürs, in wasserfreiem Aether mit Zinkäthyl zusammengebracht, liefert das Keton,  $\text{CO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , das aus Weingeist in säulenförmigen, zusammengewachsenen Krystallen anschiesst; Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ .

---

**231. Cornelius Radziewanowski: Ueber die Anwendung von metallischem Aluminium zu den Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe.**

[Auszug aus einer der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 6. Mai 1895 vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die praktische Anwendung von Aluminiumchlorid begegnet gewöhnlich Schwierigkeiten, welche darin ihren Grund haben, dass das Aluminiumchlorid zu sehr unbeständigen Körpern gehört und sehr schnell seine Eigenschaften unter dem Einfluss der Feuchtigkeit der Luft einbüsst; der Grad der Veränderung aber lässt sich nicht so leicht nach Augenmaass abschätzen. In zweifelhaften Fällen wird lieber ganz frisches Aluminiumchlorid angewendet; wo es sich aber um eine gut verlaufende Reaction handelt, gebraucht man frisch sublimirtes Chlorid, dessen Darstellung mit Schwierigkeiten verknüpft ist.

Um diesen Unbequemlichkeiten abzuhelpen, habe ich einige Versuchsreihen über die Ersetzung des Aluminiumchlorids durch Aluminiumspähne und Salzsäure, bzw. Aluminiumspähne und Quecksilberchlorid angestellt. Diese Materialien sind in jedem Laboratorium vorrätbig, und die Feuchtigkeit der Luft übt auf sie keinen so grossen Einfluss aus, wie auf das Aluminiumchlorid.

### I. Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumspänen und gasförmiger Salzsäure.

Gelegentlich der Untersuchungen über die Einwirkung von Aluminium auf die Chloride der fetten Radicale in Benzollösung habe ich beim Erwärmen eines Gemisches von Benzylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumspänen eine lebhaftere Entwicklung von Salzsäure bemerkt. Das Verhalten der Aluminiumspäne erinnerte an die fermentartige Wirkungsweise des Zinkstaubes unter gleichen Umständen. Bei näherer Betrachtung fand ich wirklich eine grosse Analogie in dem Mechanismus der Einwirkung der beiden Metalle. In beiden Fällen wird Chlor aus dem fetten Chloride, sowie Wasserstoff aus dem aromatischen Molekül in Gestalt von Chlorwasserstoffsäure abgespalten, und die zurückbleibenden Reste treten zu einem neuen Molekül zusammen. Doch ist die Energie der Einwirkung der Aluminiumspäne unvergleichlich grösser als diejenige des Zinkstaubs wie aus dem nachfolgenden Versuche ersichtlich ist: 50 g Benzylchlorid, 70 g Benzol und 3 g Aluminiumspäne wurden einige Minuten lang bis zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs langsame Entwicklung von Salzsäure ist bald so heftig geworden, dass ein Theil der Flüssigkeit zusammen mit den Spänen in den Kühler hineingeworfen wurde. Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde das Product mit Wasser zersetzt, ausgewaschen und getrocknet. Bei der Destillation wurden 21 g Diphenylmethan erhalten, neben einer bedeutenden Quantität von theerigen Producten, welche über 300° siedeten. Ein Theil der Späne blieb unverändert zurück.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, dass die Einwirkung von Aluminiumspänen auf das Gemisch von Benzylchlorid und Benzol schon in gewöhnlicher Zimmertemperatur beginnt, wenn nur das Benzol vorher mit gasförmiger Salzsäure gesättigt wurde. Andere Chloride und Bromide der fetten Radicale verhielten sich, nach dem Vermischen mit Benzol, welches vorher mit Salzsäuregas gesättigt wurde, dem Benzylchlorid vollkommen analog. Bei dem Gebrauch eines grossen Ueberschusses von Benzol geht die Reaction ruhig von statten und man erhält mehr oder weniger dieselbe Ausbeute, wie sie unter denselben Umständen das Aluminiumchlorid giebt. Die Details der Experimente waren die folgenden:

Darstellung von Diphenylmethan. In das Gefäss, in welchem sich 325 g Benzol und 2 g Aluminiumspäne befanden, habe ich gasförmige Salzsäure 20 Minuten lang eingeleitet und hierauf einige Stunden in Ruhe gelassen. Die Aluminiumspäne blieben anfangs unverändert, erst nach 1—2 Stunden erfolgte eine lebhaftere Entwicklung von Wasserstoffblasen, die Aluminiumspäne verloren ihren Metallglanz, nahmen eine braune Farbe an und das Benzol wurde gelb. Hierauf wurden mittels eines Hahntrichters 50 g Benzylchlorid tropfen-

weise zugesetzt, wobei gleichzeitig das Gefäss von aussen mit kaltem Wasser abgekühlt wurde. Die Reaction trat alsbald ein, unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff; die Aluminiumspäne färbten sich allmählich dunkel und gingen in Lösung über. Nach Verlauf von 18 Stunden stellte das Reactionsproduct eine Masse mit zwei scharf abgegrenzten Schichten dar, welche, vermischt, sich wieder trennten; die untere war bedeutend dunkler. Das Reactionsproduct wurde alsdann mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Mittels fractionirter Destillation wurden 42 g an Diphenylmethan, also 63 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten.

**Darstellung von Aethylbenzol.** 400 g Benzol wurden nach Zugabe von 3 g Aluminiumspänen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit, nachdem die Späne unter dem Einfluss der Salzsäure schon die braune Farbe angenommen hatten, wurden tropfenweise 200 g Aethylbromid zugesetzt; bald ist eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff eingetreten. Behufs Vergrösserung der Ausbeute der Synthese<sup>1)</sup> wurden, nachdem die Reaction 48 Stunden in der Kälte geführt worden war, noch weitere 500 g Benzol und 1 g Aluminiumspäne dazu gegeben und das Gemisch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade, anfangs schwach, später bis zum Sieden, erhitzt. Aehnlich wie beim Diphenylmethan gingen auch hier die Aluminiumspäne in Lösung über und das flüssige Reactionsproduct bestand aus zwei scharf abgetrennten Schichten. Untersuchungen einer jeden von diesen Schichten zeigten, dass die untere vorwiegend Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten, die obere vorwiegend Aethylbenzol mit verhältnissmässig kleinen Mengen von Di- und Triäthylbenzolen enthielt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser zerlegt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet. Durch fractionirte Destillation wurden daraus 136 g Aethylbenzol, also 70 pCt. Ausbeute erhalten, nebst einer kleinen Menge höher siedender Producte.

**Darstellung von Isopropylbenzol.** Isopropylbenzol wurde auf ähnliche Weise wie das Diphenylmethan und das Aethylbenzol erhalten. Aus 300 g Benzol, 3 g Aluminiumspänen und 77 g Isopropylchlorid wurden 78 g Isopropylbenzol, also 66 pCt. Ausbeute erhalten.

Aus den angeführten Beispielen folgt, dass man nach der beschriebenen Methode auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette wird darstellen können. Diese Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol, wie auch nicht zur Darstellung von Anthracen aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3235.

Benzylchlorid und Benzol<sup>1)</sup>. Im ersteren Falle erfolgt wahrscheinlich eine partielle Reduction des Chloroforms, weil man anstatt Triphenylmethan Diphenylmethan neben einer grossen Quantität theeriger Producte erhält; bei der Darstellung von Anthracen verläuft die Reaction nicht bis zu Ende, und ein grosser Theil der Aluminiumspäne bleibt unverändert zurück. Statt Anthracen bilden sich ölige Producte mit dem Siedepunkte oberhalb 300°.

Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumspänen und gasförmiger Salzsäure ist dahin zu deuten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure das Aluminium theilweise in Aluminiumchlorid verwandelt wird, welches die Abspaltung von Salzsäure, bezw. Bromwasserstoffsäure und das Zusammentreten des fetten und des aromatischen Radicals bewirkt. Die während der Reaction abgespaltene Halogenwasserstoffsäure wirkt ihrerseits wiederum auf Aluminiumspäne ein und verursacht die Bildung neuer Quantitäten von Aluminiumchlorid oder -bromid. Wenn die Menge der angewandten Aluminiumspäne hinreichend ist, dauert die Reaction so lange, bis der ganze Vorrath an fettem Chlorid in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt worden ist.

Die Destruction<sup>2)</sup> der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten kann man mittels Aluminiumspänen und Salzsäure nur dann bewirken, wenn man das Aluminium vorerst fast gänzlich in Aluminiumchlorid überführt. Zu diesem Zwecke habe ich zu der Benzollösung von Di- und Triäthylbenzolen Aluminiumspäne zugesetzt, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, dann einige Stunden in Ruhe gelassen, bis die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, und später dasselbe noch so oft wiederholt, bis sich die Aluminiumspähne in eine gallertartige Masse von Aluminiumchlorid umgewandelt hatten. Nach zweistündigem Erhitzen des Gemenges auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Benzols erfolgte die Destruction von Di- und Triäthylbenzolen zu Monoäthylbenzol.

## II. Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid.

Beim Erhitzen einer kleinen Menge von Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid erfolgt eine heftige Reaction mit Feuererscheinung. Das Quecksilber scheidet sich hierbei metallisch aus und das Chlor verbindet sich mit Aluminium zu Aluminiumchlorid. Wenn man Aluminiumspäne und Quecksilberchlorid in eine Benzollösung von

<sup>1)</sup> Schramm, Sitzungsber. d. k. Akad. in Krakau, Math.-naturw. 25, 332, s. auch diese Berichte 26, 1706. Radziewanowski, Sitzungsber. d. Krak. Akad. 27, 231; diese Berichte 27, 3238.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3236.

Chloriden bzw. Bromiden der fetten Radicale einführt, so werden die Halogenwasserstoffsäuren abgespalten und aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Wirkung eines Gemenges von Aluminium und Quecksilberchlorid ist also dieselbe, wie die des Aluminiumchlorids, wie dies aus nachfolgenden Untersuchungen ersichtlich ist.

**Darstellung von Aethylbenzol.** Zu einem Gemisch von 410 g Benzol, 6 g Aluminiumspänen und 90 g Quecksilberchlorid, welches mit Eis gekühlt wurde, wurden allmählich 205 g Aethylbromid mittels eines Hahntrichters tropfenweise hinzugefügt. Während der Reaction, welche sogleich nach dem Zusetzen der ersten paar Tropfen Aethylbromid eingetreten war, entwickelte sich lebhaft Halogenwasserstoff. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Reactionsproduct noch einige Tage bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen und hierauf der Inhalt mit kaltem Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Calciumchlorid getrocknet. Bei der fractionirten Destillation des Productes wurden erhalten:

106 g Aethylbenzol, entsprechend 53 pCt. Ausbeute;

14 > Kohlenwasserstoffe, welche von 170—200° siedeten und

20 > über 200° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Quecksilberchlorid unterlag während der Reaction nur theilweise der Reduction zu Quecksilberchlorür und Quecksilber, ein Theil blieb unangegriffen zurück.

Die Kohlenwasserstoffe, welche höher als das Aethylbenzol siedeten, wurden der Destruction unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden dieselben in 180 g Benzol gelöst, mit 0.8 g Aluminiumspänen und 10 g Quecksilberchlorid versetzt und einige Stunden auf dem Wasserbade bis zur Siedetemperatur des Benzols erwärmt. Nachdem das Reactionsproduct in üblicher Weise mit Wasser zersetzt, ausgewaschen und mittels Chlorcalcium getrocknet war, wurden durch fractionirte Destillation noch 40 g Aethylbenzol erhalten, was mit der obenerwähnten Menge zusammen 146 g oder 73 pCt. ausmacht.

Weitere Versuche über die Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen vermittelt Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid wurden unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die Synthese des Aethylbenzols. So wurden z. B. aus 350 g Benzol, 2 g Aluminiumspänen, 30 g Quecksilberchlorid und 50 g Benzylchlorid, ca. 60 pCt. Diphenylmethan erhalten. Bei der Einwirkung von Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Chloroform bildet sich Triphenylmethan und die Reaction verläuft bis zum Ende bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Die Methode eignet sich aber nicht zur Darstellung von Anthracenen aus Benzylchlorid, wahrscheinlich deshalb, weil dabei die Einwirkung zu heftig ist.

Der Verlauf der Reaction bei der Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Aluminiumspänen und Quecksilberchlorid

zeichnet sich durch eine verhältnissmässig grössere Energie aus, wie es bei der Anwendung von Aluminiumchlorid der Fall ist. Dies ist wahrscheinlich die Folge davon, dass bei der Reduction von Quecksilberchlorid durch Aluminium eine bedeutende Wärmemenge entbunden wird, welche dann auf den Verlauf der Reaction ihren Einfluss ausübt. So verläuft z. B. die Reaction bei der Darstellung von Triphenylmethan schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zu Ende, während bei Anwendung von Aluminiumchlorid Erhitzen auf dem Wasserbade unentbehrlich ist.

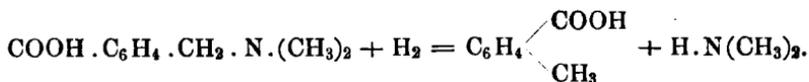
Krakau. II. chemisches Universitätslaboratorium.

**232. P. Friedlaender und M. Moszcyc: Ueber einige Derivate des Benzylamins.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher eine ganze Anzahl aromatischer Carbonsäuren schon von Natriumamalgam in wässriger Lösung in Di-, Tetra- und Hexahydroderivate übergeführt werden, schien es uns von Interesse, diese Reaction auf die Carbonsäuren alkylierter Benzylamine zu versuchen, da es hierbei gelingen konnte, zu Substanzen zu gelangen, welche eventuell mit dem Tropin in Beziehung zu bringen waren. Wir stellten zu diesem Zweck zunächst die noch nicht beschriebene *p*-Carbonsäure des Dimethylbenzylamins dar, fanden aber, dass die Einwirkung von Natriumamalgam unter Bedingungen, unter welchen Benzoësäure leicht zu Hydrobenzoësäure reducirt wird, hier zu einem ganz anderen unerwarteten Resultat führt. Die genannte Säure spaltet sich nämlich schon in der Kälte in ganz verdünnter Lösung in Dimethylamin und *p*-Toluylsäure:



Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese auffallend leichte Spaltbarkeit nicht durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe in der Parastellung bedingt wird; jedenfalls üben derartige Substitutionen auf die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette, wie auch aus andern Beobachtungen hervorgeht, einen starken Einfluss.

Obwohl somit der beabsichtigte Zweck der Arbeit nicht erreicht wurde, theilen wir in Nachfolgendem die wichtigsten Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen mit, die vielleicht für andere Untersuchungen von Interesse sein können.