

leicht ein mit Phenol verunreinigtes Product an. Jedenfalls verdankt das erhaltene Phenol seinen Ursprung nicht dem in dem Rohproduct enthaltenen Monochlorbenzol.

Laboratorium in Göttingen, Ende Juli 1864.

Ueber die bromhaltigen Derivate des Benzols und seiner Homologen;

von A. Riche und P. Berard *).

Die Untersuchung der bromhaltigen organischen Verbindungen bietet ein gewisses Interesse wegen der Derivate, welche man aus ihnen erhalten kann. Diese Untersuchung ist für die Producte aus der Reihe der fetten Säuren weit vorgeschritten, aber sie ist es viel weniger für die Körper, welche der Reihe der sogenannten aromatischen Säuren angehören. In dieser ersten Arbeit haben wir uns nur mit den bromhaltigen Derivaten des Benzols und seiner Homologen beschäftigt, und wir wollen hier kurz die Resultate angeben, zu welchen wir gekommen sind.

Benzol. — Man kennt bereits das einfach-, das zweifach- und das dreifach-gebromte Benzol; es ist uns gelungen, auch das vierfach-gebromte Benzol $C_6H_2Br_4$ zu erhalten.

Für seine Darstellung läßt man zuerst Brom auf Benzol in einem Kolben mit langem Halse, so daß man kein Brom verliere, einwirken. Man erhält auf diese Art zweifach-gebromtes Benzol, und unter diesen Umständen, wenn man

*) Compt. rend. LIX, 141.

das Gemische kochen läßt, geht die Substitution von Brom an die Stelle von Wasserstoff nicht weiter. Die hierbei erhaltene krystallinische Masse wird mit einem grossen Ueberschufs von Brom in zugeschmolzenen Röhren gegen 150° erhitzt, so lange noch Bromwasserstoff entwickelt wird. Nach einiger Zeit erfüllen sich die Röhren mit kleinen Krystallen, welche man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt, und da sie in dieser Flüssigkeit nur wenig löslich sind, kann man sie auf diese Art vollständig von dem unangegriffen gebliebenen zweifach-gebromten Benzol trennen, welches in Alkohol leicht löslich ist. Das vierfach-gebromte Benzol bildet schöne seideartige, leichte und sehr weisse Krystalle, deren Erstarrungspunkt bei ungefähr 160° liegt und die sich zu Flocken verflüchtigen.

Es wird durch rauchende Salpetersäure bei dem Kochen mit derselben angegriffen, und giebt dann ein krystallinisches Product, welchem nach der Analyse die Formel $C_{12}H(NO_4)Br_1$ zukommt. Aus einfach-gebromtem Benzol hatte Couper durch Behandlung mit Salpetersäure ein krystallinisches Product von der Zusammensetzung $C_{12}H_1BrNO_4$ erhalten. Bei Behandlung mit Reductionsmitteln giebt dasselbe Bromanilin, welches wir gut krystallisirt erhalten haben, und für welches wie auch für das Platindoppelsalz die Analyse ausgeführt wurde. Das zweifach-gebromte Benzol, von welchem wir nach dem oben beschriebenen Verfahren grosse Mengen dargestellt haben, wird gleichfalls durch rauchende Salpetersäure angegriffen und giebt ein krystallinisches Product, dessen Formel nach den Resultaten der Analyse $C_{12}H_3(NO_4)Br_2$ ist. Diese Nitroverbindung wird durch alkoholische Lösung von Schwefelammonium angegriffen, und man erhält eine Base, welche die wesentlichen Eigenschaften des Dibromanilins zeigte.

Bekanntlich vereinigen sich das Benzol und das Brom unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen zu einer Verbindung $C_{12}H_6 3Br_2$ und giebt diese Verbindung bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung dreifach-gebromtes Benzol $C_{12}H_3Br_3$. Nach Laurent ist der letztere Körper krystallinisch, nach Mitscherlich ein stark riechendes Oel. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs erhielten wir einen gut krystallisirten Körper, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_3Br_3$ genau entsprechend gefunden wurde.

Xylol. — Nachdem wir Xylol aus Steinkohlentheeröl nach den bekannten Verfahren dargestellt hatten, suchten wir die bromhaltigen Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten. Das Brom wirkt sehr lebhaft auf das Xylol ein, aber bis jetzt haben wir als Resultate dieser Einwirkung nur flüssige Producte erhalten können, die sich bei der Destillation zersetzen. Nur wenn man drei bis vier Tage lang ein Gemische von Xylol und Brom sich selbst überlässt, dann durch Behandlung mit Kali und Wasser das entstandene bromhaltige Oel vom überschüssigen Brom scheidet und auf es nun Salpetersäurehydrat einwirken lässt, erhält man beträchtliche Mengen eines krystallinischen Körpers, welchem nach wiederholten Analysen die Formel $C_{16}H_6(NO_4)Br_3$ zukommt.

Cumol. — Aus Steinkohlentheeröl dargestelltes Cumol wird durch Brom lebhaft angegriffen. Nach Behandlung dieses Kohlenwasserstoffs mit 6 Aeq. Brom unter schwachem Erwärmen im Wasserbad kann man durch Anwendung einer Kältemischung Krystalle sich ausscheiden lassen, deren Analyse zu der Formel $C_{11}H_7Br_3$ führte.

Behandelt man das Cumol mit 4 Aeq. Brom und überlässt das Gemische einige Tage bis zur fast vollständigen Entfärbung sich selbst, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure sich stark erwärmt,

rothé Dämpfe entwickelt und dann beim Erkalten eine große Menge Krystalle ausscheidet, deren mehrfach wiederholte Analyse zu der Formel $C_{15}H_8(NO_2)_2Br_2$ führte. Diese Verbindung wird durch Schwefelammonium in alkoholischer Lösung angegriffen, und Schwefel scheidet sich aus; es bleibt nach dieser Einwirkung eine Verbindung, die sich in siedender Chlorwasserstoffsäure löst und aus dieser Lösung sich bei dem Erkalten derselben fast vollständig wieder abscheidet.

Cymol. -- Wir haben das Cymol nach den zwei bekannten Verfahren dargestellt.

1) Aus Campher mittelst Chlorzink. Dieser Kohlenwasserstoff wird durch Brom leicht angegriffen, und die Flüssigkeit erfüllt sich mit Krystallen, wenn man etwa 4 Aeq. Brom einwirken läßt. Das mittelst Alkohol gereinigte Product ergab bei der Analyse genau die Zusammensetzung des zweifach-bromten Cymols $C_{20}H_{12}Br_2$.

2) Aus Römisch-Kümmelöl mittelst Kali. Unter den eben angegebenen Umständen konnten wir niemals die im zunächst Vorhergehenden beschriebene Verbindung erhalten. Aber durch Vergrößerung der Menge des Broms haben wir sehr kleine Mengen eines krystallinischen Products erhalten, welches mehr Brom enthielt als das vorhergehende und dessen Formel wir noch nicht angeben können.

Das Cymol aus Campher und das aus Römisch-Kümmelöl scheinen somit verschiedene Derivate zu geben, und die Aufklärung dieses Punctes wird für uns der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.
