Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Dr. J. Wislicenus in Zürich.

(Eingelaufen den 21. Juli 1872.)

XIV. Ueber die Einwirkung von Natrium auf krystallinisches Dibrombenzol;

von Dr. F. Riese *).

Im Jahre 1869, in welchem die nachstehend referirten Untersuchungen ausgeführt wurden, war noch einiger Grund vorhanden, das bei der Einwirkung von Brom auf Benzol in der Wärme entstehende Dibrombenzol als die Ortho-Verbindung anzusehen. Seither mußte allerdings diese Meinung fallen gelassen werden, namentlich als V. Meyer **) durch Umwandlung desselben in ein Dimethylbenzol und Oxydation des letzteren zu Terephtalsäure die 1 : 4 oder Para-Stellung der beiden Bromatome mindestens höchst wahrscheinlich gemacht hatte. Unter dem Eindrucke der alten, damals noch nicht als unhaltbar erkannten Anschauung schien es mir von Interesse, den Versuch zu machen, durch Einwirkung von Natrium auf das Dibrombenzol ein polymeres Phenylen darzustellen. Möglicherweise konnten drei Gruppen des letzteren

*) Die beiden nachstehenden Arbeiten des Herrn Riese, in der Inauguraldissertation des Verfassers um Ostern 1869 publicirt, sind nur durch kurze Referate in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft und der Zeitschrift für Chemie in weiteren Kreisen bekannt geworden. Zwei Anfragen von Fachgenossen bestimmen mich, noch nachträglich die in Folge Verlustes eines für die Annalen bestimmten Manuscriptes unterlassene ausführlichere Veröffentlichung nachzuholen. J. W.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3, 753.

zu einem Molecule zusammentreten und dadurch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}H_{12}$, das *Chrysen* oder ein Isomeres liefern :

Die angestellten Versuche haben allerdings, wie heute leicht vorauszusehen wäre, zu dem gehofften Resultate *nicht* geführt, indeß doch einige Ergebnisse geliefert, welche der Veröffentlichung werth sein mögen.

Da ich zunächst größere Mengen von Dibrombenzol darzustellen hatte, bot sich mir die Gelegenheit, neben dem bekannten krystallinischen Körper die Bildung eines isomeren Productes bei der Einwirkung von Brom auf Benzol nachzuweisen.

Das von Riche und Bérard *) angegebene Verfahren, Kochen von Benzol mit einem Bromüberschusse während längerer Zeit, ist jedem anderen vorzuziehen. Da Caoutchouc- und Korkverbindungen nicht anwendbar sind, so ersetzte ich den Rückfluschkühler durch eine an den verengten Hals einer großen Retorte angeschmolzene ein Meter lange Glasröhre, welche mit Fließspapier umwickelt und durch auftropfendes Wasser gekühlt wurde. Nachdem die Materialien, 1 Theil Benzol auf 8 Theile Brom, durch ein langes Trichterrohr unter guter Abkühlung eingetragen worden waren, wurde mit aufwärtsgerichtetem Rohre 36 bis 48 Stunden lang im

*) Diese Annalen **133**, 51.

Sieden erhalten; die entweichenden Bromwasserstoffdämpfe wurden durch Wasser absorbirt. Später wurde der verlängerte Retortenhals abwärts gerichtet, der Bromüberschuß größtentheils abdestillirt und das rückständige Flüssigkeitsgemenge ausgegossen. Beim Erkalten schied dasselbe eine reichliche Krystallisation von Dibrombenzol aus, von welchem der flüssig gebliebene Antheil, welcher noch viel Brom enthielt, abgegossen wurde. Durch wiederholtes Abdestilliren und darauf folgendes Schütteln mit heißer Natronlauge wurde das Brom vollständig entfernt und die helle ölige Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Das reichlich ausgeschiedene krystallinische Dibrombenzol war noch von einer gelblichen öligen Flüssigkeit*) durchdränkt, von welcher es durch scharfes Auspressen befreit werden konnte. In ihr fand sich das isomere Dibrombenzol in noch unreinem Zustande.

Zur Reinigung des krystallinischen α -Dibrombenzols wandte ich mit bestem Erfolge die Destillation mit Wasser an, mit dessen Dämpfen es sehr reichlich und von Anfang bis Ende schneeweiß übergeht, während im Destillationsgefäße eine schwarze schmierige Masse zurückbleibt. Einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist genügt, um es rein und in prachtvollen Krystallen zu erhalten. Es schmilzt nun bei 89° und siedet bei 219° (corrig.), wie auch von Couper schon angegeben worden ist.

Zur Ausführung der Entbromung des Dibrombenzols empfahl sich selbstverständlich das treffliche, von Fittig bei seinen Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe angewendete und später verbesserte**) Verfahren.

*) β -Dibrombenzol. Siehe die folgende Mittheilung.

) Diese Annalen **144, 277.

In Aether, der durch mehrtägiges Stehen über Chlorcalcium und Abdestilliren über demselben entwässert worden war, wurde etwa das doppelte der für das anzuwendende Dibrombenzol theoretisch nothwendigen Menge Natrium in feinen Scheibchen eingetragen. Der Aether wurde am aufgerichteten Kühler einige Zeit mit dem Natrium im Sieden erhalten, weil sich beim Erwärmen noch lebhaftere Wasserstoffentwicklung zeigte, wenn auch in der Kälte das vollständige Aufhören derselben die Bindung alles Wassers und Alkohols anzudeuten schien. Es wurde sodann das im Luftbad bei 50 bis 60° sorgfältig getrocknete Dibrombenzol unter äußerer Abkühlung eingetragen. Unerwarteterweise erwies sich letztere als völlig überflüssig, indem sogar nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad die Reaction nur sehr allmählig eintrat. Der Beginn derselben charakterisirt sich durch das Erscheinen kleiner schwarzer Punkte auf dem Natrium, die allmählig an Zahl zunehmen, wobei die Flüssigkeit in mäßiges freiwilliges Sieden geräth, bis schließlich nach etwa 5 bis 7 Stunden das Metall ganz mit einer aufgelockerten grünlich-schwarzen Masse bedeckt ist und mit Beendigung der Reaction der Kolbeninhalt sich wieder abkühlt. Bei dem voraussichtlich hohen Siedepunkt des zu erwartenden Kohlenwasserstoffs erschien es zweckmäßiger, durch Lösungsmittel denselben vom unangegriffenen Natrium und Bromnatrium zu trennen, statt nach Fittig das Product unmittelbar abzudestilliren. Der Kolbeninhalt wurde somit mehrmals mit entwässertem *) Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und eine Probe des braunen halbfesten Rückstandes mit eingesenktem Thermometer destillirt. Nachdem gegen 100° einige Tropfen

*) Gewöhnlicher käuflicher Aether erwies sich hierzu als unbrauchbar, da beim Zusammenkommen damit die Masse aufquoll und eine schlammige Beschaffenheit annahm, die die Extraction sehr hinderte.

einer farblosen Flüssigkeit, die nach Geruch und Flüchtigkeit sich als Benzol erwies, übergegangen waren, zeigte sich erst gegen 300° eine geringe Menge eines im Retortenhalse krystallinisch erstarrenden, kaum gefärbten Destillats. Nachdem hierauf die Temperatur bis über den Siedepunkt des Quecksilbers gestiegen war, ging wiederum ein wenig eines festen, bei ziemlich hoher Temperatur schon erstarrenden, stark gefärbten und etwas schmierigen Productes über. Die Hauptmasse des Retorteninhaltes erwies sich aber als nicht unzersetzt flüchtig; sie färbte sich schwarz, entwickelte reichlich Bromwasserstoff und hinterließ schliesslich beim Erhitzen bis fast zum Glühen viel aufgeblähte Kohle.

Die geringe Menge des zuerst übergegangenen krystallinischen Products liefs sich aus Alkohol umkrystallisiren und zeigte sich frei von Brom*), wogegen eine Probe des ursprünglichen Reactionsproductes einen sehr starken Gehalt an demselben ergab.

Da somit nicht alles Brom des Dibrombenzols durch das Natrium herausgenommen worden war, woraus sich auch die geringe Energie der Reaction erklärt, so versuchte ich durch Veränderung der Bedingungen ein günstigeres Resultat zu erzielen.

Ein Versuch, als Lösungsmittel des Dibrombenzols Benzol wegen seines höheren Siedepunktes, der eine energischere Einwirkung erwarten liefs, zu verwenden, zeigte die auffallende Thatsache, dafs selbst nach sechsständigem Sieden gar keine Einwirkung stattfand, vielleicht in Folge eines geringen gelben Ueberzugs, mit dem das Natrium sich bald bedeckte.

*) In derartigen Fällen prüft man auf Brom am Einfachsten durch Zusammenschmelzen mit einem Körnchen Natrium; nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern wird das Brom durch Silberlösung nachgewiesen.

Bei directem Zusammenschmelzen von Dibrombenzol und Natrium verlief dagegen die Reaction zu energisch, unter Erglühen und Verkohlung der Masse.

Ein Versuch mit feinpulverigem Silber, in welchem Wislicenus *) für die Gruppe der Fettkörper ein treffliches Mittel zur Verkettung der Molecule durch Herausnahme von Jod gefunden hat, ergab nur ein negatives Resultat, indem dasselbe mit Dibrombenzol zum Sieden erhitzt ganz unverändert bleibt, was theils durch die festere Bindung der Halogene in der aromatischen Gruppe, theils durch die geringere Affinität zwischen Silber und Brom als zwischen Silber und Jod sich erklärt. Stärkeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr wurde nicht versucht, da schon beim Siedepunkt des Dibrombenzols das Silber sich stark zusammenballte und seine für die Einwirkung günstige feine Zertheilung verlor.

Obgleich sich somit kein Mittel finden liess, das die Bindung alles Broms bewirkt hätte, so schienen mir doch die mittelst Natrium in ätherischer Lösung erhaltenen Producte weiterer Untersuchung werth zu sein. Bei der Unanwendbarkeit der Destillation zu deren Trennung versuchte ich dieselbe mittelst verschiedener Lösungsmittel zu bewerkstelligen. Hierbei zeigte sich bald eine grofse Schwierigkeit, indem die einzelnen Producte in Lösungsmitteln, in denen ein Theil von ihnen isolirt unlöslich ist, sich doch gegenseitig in Lösung zu halten vermögen, während andererseits durch Ausfällen oder Auskrystallisiren eines dieser Körper ein Theil der anderen, der seinen Löslichkeitsverhältnissen nach in dem vorhandenen Mittel gelöst bleiben könnte, mit ausgeschieden wird.

Der dunkelbraune, etwas eingedampfte ätherische Auszug des Reactionsproductes wurde mit viel Alkohol versetzt, wodurch sofort eine gelbbraune amorphe Masse niederfiel, während

*) Diese Annalen **149**, 220.

die überstehende Flüssigkeit nur weingelb gefärbt blieb. Aus letzterer wurde durch Eindampfen und Erkaltenlassen eine moosartige Krystallisation erhalten, die aber nach dem Abpressen beim Wiedererhitzen mit Alkohol sich nur theilweise löste, während der Rückstand nur in Aether löslich war. Jede weitere Krystallisation liefs wieder einen solchen Rückstand, so dafs schliesslich fast die ganze Menge in einen in Alkohol leicht- und in einen darin unlöslichen Antheil annähernd getrennt war. Prüfungen auf Brom ergaben in dem ersteren einen ziemlich geringen, im letzteren einen gröfseren Bromgehalt; beide lieferten beim Erhitzen krystallinisch erstarrende Destillate, der schwerer lösliche Theil jedoch unter stärkerer Zersetzung, wonach in denselben die Hauptmenge des in der ursprünglichen alkoholischen Lösung noch vorhandenen amorphen bromhaltigen Productes übergegangen zu sein schien.

Da ich beobachtet hatte, dafs der von den Lösungen abdestillirte Alkohol beim Mischen mit Wasser einige weifse Krystallfitterchen abschied, so glaubte ich erwarten zu können, dafs bei Destillation mit Wasser noch mehr von diesem flüchtigen Körper übergehen werde, wie ja viele Substanzen mit Wasser in weit gröfserer Menge verdampfen als mit Alkohol, so z. B. das Anilin, obgleich dasselbe in letzterem leicht, in Wasser fast unlöslich ist. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Nach Vereinigung der in Alkohol ungelöst gebliebenen Antheile mit dem beim Verdunsten der Mutterlaugen bleibenden Rückstande wurden dieselben in der oben gelegentlich der Reinigung des α -Dibrombenzols erwähnten Weise mit Wasser destillirt, so lange noch feste Substanz überging. Es schied sich in der Vorlage ein schneewefser krystallinischer Körper von aromatischem Geruch ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Derselbe enthielt kein Brom und war unzer setzt flüchtig. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer, die wegen der geringen Menge Substanz nur annähernde

Resultate liefern konnte, ging fast die ganze Menge zwischen 237 und 239° (corr. 242 und 244°) über. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes ergab denselben bei 69°. Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate :

0,2599 Grm. Substanz gaben 0,8868 CO₂, entsprechend 0,2419 C, und 0,1540 H₂O, entsprechend 0,0171 H.

Diese Zahlen, sowie der Schmelzpunkt und Siedepunkt stimmen unerwarteterweise mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften des *Diphenyls* überein :

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	93,51	93,07
H ₁₀	10	6,49	6,57
	154	100,00	99,64.

Die Möglichkeiten für die Erklärung der Entstehung desselben aus Dibrombenzol werde ich weiter unten besprechen; jedenfalls ist es nur als ein Nebenproduct der Reaction anzusehen, da seine Menge im Vergleich zum angewandten Material außerordentlich gering war.

Nach der Entfernung des Diphenyls blieb im Siedegefäß eine gelbliche amorphe Masse zurück, von der eine Probe beim Erhitzen unter gleichzeitiger Schwärzung ein schon bei hoher Temperatur krystallinisch erstarrendes Destillat gab. Da Versuche, aus der amorphen Masse durch Umkrystallisiren reine Producte zu erhalten, wiederum an den oben erwähnten Schwierigkeiten scheiterten, so mußte der in der Hitze zersetzbare Antheil geopfert werden, um durch Destillation wenigstens die eine Hälfte des Gemisches zu gewinnen. Es wurde daher die ganze Menge desselben destillirt und mittelst eines durch die Retorte geleiteten Kohlensäurestromes das Uebergehen der Dämpfe befördert, da dieselben zufolge ihres offenbar sehr hohen Siedepunktes sich größtentheils im Bauch der Retorte schon verdichteten. Es wurde so eine nicht bedeutende Menge einer bräunlich gefärbten, krystallinischen, von einer klebrigen Flüssigkeit durchtränkten Masse erhalten,

die durch wiederholte Destillation, welche in so kleinem Mafsstabe am besten in einem doppelt gebogenen, zugleich als Siedegefäß und Vorlage dienenden Reagensglase vorgenommen wird, von einem Theil der bromhaltigen Schmieren befreit wurde, indem letztere als zersetzter schwarzbrauner Rückstand hinterblieben. Verschiedene Versuche, den immer noch feuchten und gefärbten krystallinischen Körper völlig zu reinigen, ergaben als zweckmäfsigstes Verfahren, denselben mit etwas Ligroïne, worin er schwer-, die schmierige Verunreinigung dagegen leichtlöslich ist, zu einem Brei zu zerreiben und diesen zwischen Fließpapier auszupressen. Hierauf genügt noch eine Destillation und ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol, um den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten. Zwei aufeinanderfolgende Krystallisationen zeigten beide den Schmelzpunkt 201° (corr. 205°). Bei der Verbrennung ergab sich in Folge der Schwerverbrennlichkeit der ausgeschiedenen Kohle bei den ersten Analysen (I. und II.) stets ein zu niedriger Kohlenstoffgehalt.

I. 0,2726 Grm. Substanz gaben $0,9175 \text{ CO}_2 = 0,2502 \text{ C}$, und $0,1476 \text{ H}_2\text{O} = 0,0164 \text{ H}$.

II. 0,2795 Grm. Substanz gaben $0,9517 \text{ CO}_2 = 0,2586 \text{ C}$, und $0,1547 \text{ H}_2\text{O} = 0,0191 \text{ H}$.

	I.	II.
C	91,79	92,88
H	6,02	6,16
	<hr/> 97,81	<hr/> 99,04.

Diese beiden Analysen geben bei ziemlichen Abweichungen im Kohlenstoffgehalt doch sowohl unter sich als mit der nachfolgenden dritten übereinstimmende Zahlen für den Wasserstoff. Es bedurfte bei letzterer der ganzen Hitze des trefflichen Erlenmeyer'schen Ofens, um schliesslich eine vollständige Verbrennung zu erzielen.

III. 0,1540 Grm. Substanz gaben $0,5300 \text{ CO}_2 = 0,1445 \text{ C}$, und $0,0866 \text{ H}_2\text{O} = 0,0096 \text{ H}$; dieß ergibt den Procentgehalt zu

	III.
C	93,82
H	6,23
	<hr/> 100,05.

Die hieraus sich berechnende einfachste Formel C_9H_7 verlangt 93,91 pC. Kohlenstoff und 6,09 pC. Wasserstoff, während dem Triphenylen, das ich zuerst vor mir zu haben glaubte, 94,74 pC. C und 5,26 pC. H zukommen. Die Formel C_9H_7 ist übrigens mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs, mehr noch aber einem weiter unten zu beschreibenden Versuch zufolge, wonach derselbe als *Diphenylbenzol* oder Diphenylphenylen $C_6H_5 \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$ aufzufassen ist, auf $C_{18}H_{14}$ zu verdoppeln.

Das Diphenylbenzol schmilzt, wie erwähnt, bei 205° ; eine genaue Bestimmung des Siedepunktes war nicht möglich, indem derselbe hoch über 360° liegt; da es jedoch andererseits in einem Probirröhrchen in den Dampf von siedendem Schwefel (440°) gebracht lebhaft kocht, so läßt sich als Siedepunkt des Diphenylbenzols annähernd 400° bezeichnen. Es ist selbst in siedendem Alkohol gar nicht, kaum in Aether löslich; etwas mehr wird es von Ligroïne und noch mehr von Benzol aufgenommen, in welchem letzterem es in der Hitze leicht löslich ist, so daß eine kochend gesättigte Lösung beim Abkühlen zu einem compacten Kuchen erstarrt. In hohem Grade wird durch die Anfangs beigemengte Schmiere die Löslichkeit in allen Mitteln erhöht, weshalb auch die Ausbeute an reinem Product aus der ohnehin schon kleinen Menge des ersten rohen Destillats eine sehr geringe ist. Aus verdünnter Lösung in Benzol krystallisirt das reine Diphenylbenzol in kleinen weißen, büschelförmig gruppirten platten Nadeln. Es besitzt in der Kälte gar keinen und auch erhitzt nur einen schwachen Geruch, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und sublimirt schon beim Schmelzpunkt in kleinen irisirenden Flitterchen.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Natrium und α -Dibrombenzol ist übrigens weder das Diphenylbenzol noch das Diphenyl; es sind dieß die bräunlichen, amorphen und bromhaltigen Producte, aus denen es mir nicht gelungen ist, ein einzelnes wohlcharakterisirtes abzuscheiden. Ein großer Theil derselben bleibt bei der Extraction des Reactionsproductes mit Aether ungelöst zurück, während ein Theil in Lösung geht und durch Zusatz von Alkohol, wie schon erwähnt, gefällt wird. Dabei reift es eine kleine Menge Diphenyl und Diphenylbenzol mit nieder, die sich durch successive Destillation der Masse mit Wasser und für sich allein erkennen lassen. Der aus der ätherischen Lösung durch Alkohol fällbare und der beim Bromnatrium und Natrium zurückbleibende Körper scheinen ihren Eigenschaften nach dasselbe Product zu sein. Beide sind in Aether und Ligroïne kaum, leicht aber in Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich und werden aus diesen Lösungen durch die zuerst genannten Flüssigkeiten wieder unkrystallinisch niedergeschlagen, wobei jedoch eine geringe Menge eines ähnlichen, aber weicheeren Körpers in Lösung bleibt; letzterer scheint derselbe zu sein, der in der früher erwähnten alkoholischen Lösung neben Diphenyl und Diphenylbenzol enthalten war. Das mittelst Benzol aus dem Gemisch von Natrium und Bromnatrium ausgezogene und durch Ligroïne wieder gefällte Product, das ein ockerfarbiges, bei 200° noch nicht schmelzendes, beim Reiben stark electrisch werdendes Pulver darstellt, wurde analysirt.

- I. 0,3341 Grm. ergaben $0,9493 \text{ CO}_2 = 0,2589 \text{ C}$, und $0,1224 \text{ H}_2\text{O} = 0,0136 \text{ H}$.
- II. 0,4189 Grm. nach Carius im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben $0,1750 \text{ AgBr} = 0,0745 \text{ Br}$.
- III. 0,4066 Grm. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydirt gaben $0,1680 \text{ AgBr} = 0,0715 \text{ Br}$.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.	III.
C	77,49	—	—
H	4,07	—	—
Br	—	17,78	17,58.

Auf die Resultate dieser Analysen werde ich unten zurückkommen.

Was nun die Constitution des bereits als Diphenylbenzol bezeichneten Kohlenwasserstoffs betrifft, so war leicht die aus der Analyse gezogene Vermuthung über seine Constitution durch einen Versuch zu prüfen. War die Formel $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\end{smallmatrix}\right.$ richtig, so war zu erwarten, daß bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von einem Molecul Dibrombenzol mit zwei Moleculen Monobrombenzol eine gröfsere Menge desselben entstehe, als aus ersterem allein, nach der Gleichung :

Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Um unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde die Reaction auch mit Dibrombenzol allein noch einmal wiederholt, damit der Kohlenwasserstoff in beiden Fällen auf genau die gleiche Weise abgeschieden werden konnte. Es wurden einerseits 70 Grm. Dibrombenzol, andererseits eben so viel desselben gemischt mit 100 Grm. Monobrombenzol in der früher beschriebenen Weise der Einwirkung von Natrium unterworfen. Der Proceß verlief bei Gegenwart von Monobrombenzol viel energischer, so daß sogar zeitweise äußere Abkühlung nöthig wurde. Die Producte beider Reactionen wurden dann mit Benzol extrahirt und die nach dem Abdunsten desselben bleibenden Rückstände mit eingesenktem Thermometer destillirt und das bis 300° Uebergehende, das nur aus Diphenyl bestand, für sich aufgefangen. Die Menge desselben aus den gemischten Bromüren war ziemlich beträchtlich, während aus dem Dibrombenzol allein wieder nur sehr wenig erhalten

wurde. Dann wurde das Thermometer entfernt, durch den Tubulus ein Strom Kohlensäure durch die Retorte geleitet und weiter erhitzt, bis die flüssige schwarze Masse in der Retorte anfang wieder fester zu werden und in aufgeblähte Kohle überzugehen. Aus dem Gemenge von Mono- und Dibrombenzol wurden so 12,5 Grm., aus dem letzteren allein 2,5 Grm. des rohen Kohlenwasserstoffs erhalten. Nach der auf die oben beschriebene Art ausgeführten Reinigung zeigte sich dieser Unterschied weniger stark, jedoch immerhin noch evident, indem in einem Falle 2,4, im anderen 0,9 Grm. des fast absolut reinen Productes erhalten wurden; letzterer Umstand hatte seine Ursache darin, daß das aus den gemischten Bromüren erhaltene Destillat ein wenig mehr schmierige Beimengung enthielt, die bei der Reinigung einen größeren Verlust an krystallinischer Substanz herbeiführte. Daß die aus beiden Reactionen hervorgehenden Producte identisch sind, bewies eine nach vollständiger Reinigung vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung, welche bei beiden 205° (corrigirt) ergab. Dieses Resultat spricht entscheidend für die aufgestellte Formel. Auch würde vielleicht bei einer geringen Veränderung der Ausführung eine noch weit größere Ausbeute erzielt worden sein; da nämlich die Einwirkung des Natriums auf Dibrombenzol erst nach längerer Zeit, auf Monobrombenzol dagegen sehr bald eintritt, so verging jedenfalls einige Zeit, in der nur das letztere derselben ausgesetzt war, woher auch die bedeutende Menge Diphenyl stammt; erst später, als nur noch wenig Monobrombenzol vorhanden war, begann die Betheiligung des Dibrombenzols an der Reaction und damit auch die Bildung des Diphenylbenzols. Dieß wäre vielleicht dadurch zu vermeiden, daß das erstere erst dann allmählig zugesetzt würde, wenn die Einwirkung auf das Dibrombenzol bereits begonnen hätte.

Neben diesem synthetischen Versuch hätte vielleicht auch ein anderer mehr analytischer eine weitere Bestätigung der aufgestellten Formel geliefert; ein Oxydationsversuch hätte nämlich vielleicht durch Bildung einer Phtalsäure, wahrscheinlich Terephtalsäure, das Vorhandensein zweier Seitenketten noch evidenter dargethan. Leider reichte jedoch die geringe Menge Material hierzu nicht aus. Dagegen ergeben sich auch noch weitere Gründe für die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{Bmatrix}$. Das Diphenyl, das mit dem Diphenylbenzol insofern grofse Aehnlichkeit in der Constitution hat, als es einfach-, letzteres zweifach-phenylirtes Benzol darstellt, bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung; eben so gelang es mir auch nicht, durch Vermischen einer gesättigten Lösung meines Kohlenwasserstoffs in Benzol mit einer concentrirten Pikrinsäurelösung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Endlich erlauben auch die Siedepunktverhältnisse vielleicht einen Schlufs in dieser Richtung. Benzol siedet bei 82° , Diphenyl bei 240° und Diphenylbenzol bei etwa 400° ; die Differenzen in dieser Reihe betragen je etwa 160° , um welche Zahl sonach der Eintritt je eines Phenyls in das Benzol den Siedepunkt zu erhöhen scheint.

Die Frage nun, in welcher Weise die beiden Kohlenwasserstoffe im vorliegenden Falle entstanden seien, ist mit völliger Sicherheit jedenfalls nicht zu entscheiden, sondern läfst nur Vermuthungen zu. Das Eigenthümliche und Unerwartete, die Bildung des Phenylrestes statt des a priori allein zu erwartenden Phenylens, läfst sich jedenfalls nicht durch die einfache Annahme eines Gehaltes des Dibrombenzols an Monobrombenzol erklären, da letzteres nach dem mitgetheilten Reinigungsverfahren vollständig ausgeschlossen war; eben so wenig genügt die Annahme einer Bildung von Monobrombenzol aus dem Dibrombenzol durch Wasserstoff im Status

nascens, der aus nicht völlig entwässertem Aether entstanden sein könnte. Die Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe muß somit jedenfalls mit der der bromhaltigen Producte in Zusammenhang gebracht werden. Es geschah nur in dieser Absicht, daß ich die angeführte Analyse derselben ausgeführt habe, die ja bei dem völligen Mangel an Kennzeichen einer reinen Substanz sonst keinen Werth haben konnte. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen (C = 77,5 pC., H = 4,1 pC. und Br = 17,7 pC.) stimmen annähernd zur Formel eines einfach-gebromten polymeren Phenylens, des Monobrompentaphenylens, $C_{30}H_{19}Br$, oder $(C_6H_4)_4(C_6H_3Br)$, welches 78,43 pC. C, 4,14 pC. H und 17,43 pC. Br verlangt. Angenommen, es läge wirklich dieser Körper vor, so liefse sich die Reaction so erklären, daß zunächst aus 5 Moleculen Dibrombenzol Pentaphenylen entstanden wäre, welches dann mit einem weiteren Molecul Dibrombenzol zu Monobrompentaphenylen und Monobrombenzol sich umgesetzt hätte. Das letztere hätte dann die Veranlassung zur Bildung der beiden Kohlenwasserstoffe gegeben, wie folgende Gleichung ausdrückt:

Wenn auch diese etwas monströse Gleichung nicht beanspruchen kann, den wirklichen Gang der Reaction auszudrücken, so kann sie doch ein ungefähres Bild derselben geben; sie thut dies auch einigermaßen in Bezug auf die Mengenverhältnisse der Producte, die hiernach sich verhalten wie 240 Theile Diphenylbenzol und 154 Theile Diphenyl zu 1519 Theilen des bromhaltigen Productes, ein Verhältniß, das mit dem thatsächlich vorhandenen nach ungefährrer Schätzung ziemlich im Einklang stehen mag.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen der bromhaltigen Producte mit Natrium und Aether oder Benzol als Lösungsmittel auf 150° eine Ent-

bromung derselben zu bewerkstelligen, was nicht auffallen kann, nachdem Fittig *) gefunden, daß aus Dibromdiphenyl das Brom sich durch Natrium nicht herausnehmen läßt, und nachdem Wahlforfs **) beim Monobromnaphtalin Einwirkung des Natriums erst in der Hitze beobachtet hat. Es ergibt sich hieraus, daß die Festigkeit der Bindung der substituierenden Halogenatome bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit deren Moleculargröße wächst.

XV. Ueber Betadibrombenzol;

von *Demselben*.

Das in vorstehender Abhandlung erwähnte, bei der Darstellung von krystallinischem Dibrombenzol als Nebenproduct erhaltene Oel, welches etwa ein Fünfzehntel vom Gewichte des Hauptproductes ausmachte, hielt ich Anfangs für Monobrombenzol, überzeugte mich aber sofort von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung, als ich dasselbe der Destillation unterwarf. Bei 154°, dem Siedepunkte des Monobrombenzols, kochte die Flüssigkeit noch gar nicht; erst bei etwas über 200° gingen die ersten Tropfen über. Das Thermometer stieg nun langsam bis über 240°, wo unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff und Verkohlung des Rückstandes Zersetzung eintrat. Das gelbliche Destillat enthielt noch festes Dibrombenzol, welches bei der gerade herrschenden Winterkälte von — 6° sich reichlich ausschied. Die abgegossene

*) Diese Annalen **132**, 205.

**) Zeitschrift für Chemie 1865, 3.