schriebenen Umständen andere Substanzen liefert, als die gewöhnlichen Alkohole und Säuren liefern, was Berthelot's Ansichten zur Stütze dient, welcher den ersteren Körper als den Typus einer eigenen, noch wenig bekannten Klasse von Verbindungen, für welche er die Bezeichnung *Phenole* vorschlägt, betrachtet.

Ueber das Monobrombenzol;

von *Rudolph Fittig*.

Es ist in neuerer Zeit mehrfach von verschiedenen Chemikern die Frage erörtert worden, ob die von Noad durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cymen dargestellte Toluylsäure, oder die von Cannizzaro aus Cyantoluenyl und von Strecker durch Zersetzung der Vulpinsäure erhaltene Alphatoluylsäure die der Benzoësäure homologe Säure sei. Offenbar konnte diese Frage am sichersten entschieden werden, wenn es gelang, die der Alphetoluylsäure gewifs homologe Säure auf dieselbe Weise aus Benzol zu erhalten, wie jene von Cannizzaro aus dem Toluol dargestellt war. Chlorgas scheint freilich in anderer Weise auf Benzol, als auf Toluol einzuwirken; wenigstens ist es bei mehrfach und von verschiedenen Chemikern wiederholten Versuchen nicht gelungen, unter den entstandenen Chlorverbindungen ein dem einfachgechlorten Toluol entsprechendes Monochlorbenzol aufzufinden. Vor einigen Jahren zeigte Couper*) indeß, daß ein einfachgebromtes Benzol sich bilde, wenn Brom und Benzol in

*) Diese Annalen CIV, 225.

dampförmigem Zustande zusammengebracht werden, und in der That ist es außerordentlich leicht und bequem, dieß Product in beliebiger Quantität rein darzustellen.

Mischt man 1 Aequivalent Benzol *) mit 2 Aeq. Brom, so erhält man unter geringer Erwärmung eine braune Flüssigkeit, welche fortwährend Bromwasserstoff entwickelt und sich allmählig heller färbt. Zum vollständigen Verschwinden des freien Broms ist eine sehr lange Zeit erforderlich; aber wenn man nur etwa acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und dann mit Wasser und Kalilauge wäscht, so erhält man bei nachheriger Destillation neben unzersetztem Benzol und einer sehr geringen Quantität von krystallinischem Dibrombenzol ungefähr drei Viertel des angewandten Benzol's als reines, zwischen 152 und 154° constant siedendes Monobrombenzol. Durch Einschließen in Röhren und Erhitzen derselben im Wasserbade wird die Einwirkung des Broms etwas beschleunigt, aber es ist zum vollständigen Verschwinden der Farbe ebenfalls ein vieltägiges Erhitzen erforderlich, und diese Operation hat, abgesehen von dem Verluste der Bromwasserstoffsäure, den Nachtheil, daß die Röhren unfehlbar explodiren, wenn sie nicht von Zeit zu Zeit geöffnet und von Neuem zugeschmolzen werden.

Das Monobrombenzol ist ein außerordentlich indifferenter Körper, der sich selbst mit concentrirter Kalilauge tagelang kochen läßt, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Es gelang mir nicht, daraus die dem Cyantoluenyl entsprechende Cyanverbindung darzustellen. Nach wochenlangem Erhitzen der weingeistigen Lösung mit überschüssigem Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren bei 100° hatte sich

*) Das Benzol zu diesen Versuchen war durch Destillation von Benzoesäure mit überschüssigem Kalk dargestellt.

keine Spur Bromkalium gebildet, und auf Zusatz von Wasser schied sich alles Monobrombenzol unverändert wieder ab.

Daß essigsaures Silber selbst bei einer Temperatur von 200° nicht auf Monobrombenzol einwirke, hatte Couper bereits gefunden. Zu demselben negativen Resultat gelangte ich, als ich dasselbe mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kalium in zugeschmolzenen Röhren erhitzte. Nach wochenlangem Erhitzen war auch hierdurch keine nachweisbare Spur von Bromkalium gebildet worden.

Es gelingt also auf diese Weise weder, die der Alpha-toluylsäure homologe Säure, noch den dem Benzalkohol homologen Alkohol zu erhalten. Aber eine von dem letzteren sich ableitende Verbindung, das sogenannte Radical dieses Alkohols, läßt sich leicht darstellen. Natrium wirkt nämlich ziemlich energisch auf das Monobrombenzol ein. Mäsigt man die Reaction dadurch, daß man das Monobrombenzol mit einem gleichen Volumen völlig wasserfreien Aethers mischt und in dieses Gemisch überschüssiges Natrium in sehr kleinen Stücken einträgt, so belegen sich diese rasch mit einer blauschwarzen Schicht, werden schwer und sinken zu Boden, während die Flüssigkeit sich so erwärmt, daß der Aether zu sieden beginnt. Nach kurzer Zeit war die Zersetzung vollendet. Es wurde nun mit Aether so lange ausgezogen, als dieser noch gelb gefärbt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterließen die vorher filtrirten Auszüge ein gelb gefärbtes Oel, welches bei erhöhter Temperatur fast farblos überging und in der Vorlage rasch erstarrte. Die krystallinische Masse wurde zwischen Papier stark abgepreßt, darauf aus Weingeist umkrystallisirt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt. Die gefundenen Zahlen passen für die Formel $C_{12}H_{10}$.

0,2758 Grm. gaben 0,9429 Grm. Kohlensäure = 0,25716 C und
0,1626 Grm. Wasser = 0,018067 H.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₂	144	93,51	93,24
H ₁₀	10	6,49	6,55
	154	100,00	99,79.

Das Monobrombenzol hat sich demnach, wie zu erwarten stand, nach der Gleichung

zersetzt und der erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{10} = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ steht offenbar zu dem dem Benzalkohol homologen Alkohol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ in demselben Verhältniss, wie das Aethyl $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ zu dem Aethylalkohol. Es schließt sich dieser Körper an die Verbindungen an, welche Cannizzaro ganz vor Kurzem *) aus den chlorwasserstoffsäuren Aethern des Benzalkohols, des Cuminalkohols und des Anisalkohols durch Natrium erhielt.

Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff Phenyl.

Das Phenyl krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in grossen, vollständig farblosen und durchsichtigen, spröden Blättern, die mit einem prachtvollen Glanze begabt sind. In Wasser, selbst in siedendem, löst es sich nicht; in heissem Weingeist und Aether ist es leicht löslich, weniger in kaltem. Es schmilzt bei 70°,5 und siedet bei ungefähr 245°.

Als diese Versuche bereits nahezu vollendet waren, kam mir eine Arbeit von Riche **) zu Gesicht, der dieselben Versuche mit dem Producte anstellte, welches bei der Destillation von Carbolsäure mit Bromphosphor entsteht und welches er für identisch mit dem Monobrombenzol hielt, wenngleich es nicht denselben constanten Siedepunkt zeigte. Riche gelangte in Bezug auf die Einwirkung essigsaurer Salze zu

*) Compt. rend. LIII, 541 vom 23. September 1861 (S. 250 dieses Bandes der Annalen).

**) Compt. rend. LIII, 586 (S. 357 dieses Hefts der Annalen).

demselben negativen Resultate, wie ich, und das deutet freilich darauf hin, daß seine Verbindung nicht der bromwasserstoffsäure Aether der Carbolsäure, sondern Monobrombenzol gewesen sei, aber bei der Einwirkung des Natriums erhielt er kein Phenyl, sondern nur große Mengen freien Benzols neben einer harzigen Substanz, während bei meinen Versuchen die Reaction ganz glatt, fast ohne das Auftreten von Nebenproducten vor sich ging und eine Bildung von Benzol nicht beobachtet werden konnte. Wenn Riche mit einem reinen Körper arbeitete, — wogegen freilich der Umstand zu sprechen scheint, daß sein Product nicht constant siedete und bei der Analyse der Kohlenstoffgehalt um mehrere Procente zu hoch gefunden wurde — so läge in dieser abweichenden Zersetzung der Beweis, daß das Product, welches bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Carbolsäure erhalten wird, dem Monobrombenzol nur isomer aber nicht, wie Riche meint, identisch damit ist.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Phenyls werde ich später Mittheilungen machen.

Laboratorium in Göttingen, den 10. December 1861.

Ueber das Beharren des Flüssigkeitszustandes unterhalb des Schmelzpunktes und oberhalb des Siedepunktes einer Substanz;

nach *L. Dufour*.

Wird Wasser außer Berührung mit einem festen Körper, in einer sich nicht damit mischenden Flüssigkeit von gleichem