

Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium
in Jena *).

(Eingelaufen den 29. August 1889.)

3) Zur Metamerieenfrage bei Abkömmlingen des Benzols;

von Dr. Adolf Hand.

I. Weitere Bemerkungen über das sog. „vierte“ Monobromphenol.

Fittica **) hat im Jahre 1883 die Existenz eines neuen „vierten“ Monobromphenols neben den drei schon lange bekannten Metameren behauptet. Ich ***) habe später diesen Körper ebenfalls darzustellen versucht, indeß ohne Erfolg, vielmehr kam ich zu der Einsicht, daß das von Fittica erhaltene und als neues „viertes“ Monobromphenol beschriebene Product aus nicht vollständig reinem „Parabromphenol“ bestanden habe.

Hierauf hat Fittica †) den Einwand erhoben, daß ich bei der Wiederholung der von ihm angegebenen Darstellung des vierten Monobromphenols ein wesentlich anderes Einwirkungsproduct, nämlich Paramonobromphenol habe erhalten müssen, weil ich bei der Bromirung, entgegengesetzt seiner ausdrücklichen Angabe, einen (nebenbei gesagt, zu einer „längeren dünnen Röhre“ ausgezogenen) Tropftrichter, aus welchem das Brom ganz langsam in kleinen Tropfen zugegeben wurde, an Stelle des von ihm vorgeschriebenen Haarröhrchens benutzt habe.

*) Siehe die Anmerkung S. 201.

) Journ. f. prakt. Chemie [2] **28, 176; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1883, 898.

***) Diese Annalen **234**, 129.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2632.

Dieser Einwand will mir wenig bedeuten, da auch bei meinem Verfahren und der stattgehabten Kühlung keinerlei merkliche Temperaturerhöhung während der Operation zu beobachten war; vielleicht hätte ich besser angeführt, dafs*) das in der Mischung von Phenol und Alkohol während der Bromirung befindliche Thermometer keine wesentliche Erhöhung der Temperatur anzeigte, was ich durch die Worte ausdrückte: „die Wände des Gefäßes erwärmten sich nicht merklich.“

Einen weiteren Beweis dafür, dafs bei meinem Verfahren die Einwirkung anders verlaufen sei, als bei seiner Darstellung, findet Fittica darin, dafs ich aus meinem *Rohproduct* habe *größere Mengen* von *Bromäthyl* abdestilliren können.

Dieses war aber doch eigentlich, wie ich auch angegeben habe, nur dann der Fall, wenn ich nicht vor der Destillation das Rohproduct durch Waschen mit Wasser und Natriumcarbonatlösung vom Alkohol und überschüssigem Brom, welches dem Rohproduct eine rothe Färbung ertheilte, befreite. Bei der Destillation konnte alsdann das überschüssige Brom auf den Alkohol unter weiterer Bildung von Bromäthyl einwirken.

Wurde dagegen der Alkohol und das überschüssige Brom vor der Destillation weggenommen, so ging doch auch bei meinem Versuch bis 210° nur „ganz wenig“ Bromäthyl neben wenig Wasser über.

Somit glaube ich die von Fittica erhobenen Einwände als wenig begründet betrachten zu dürfen. Der Umstand endlich, dafs Fittica erwähnt, ich habe mit seinem „vierten“ Monobromphenol keine Nitrirungsversuche u. s. w. angestellt, findet seine Erledigung einfach darin, dafs ich eben das „Fittica'sche vierte Monobromphenol“ nicht zu erhalten vermocht hatte.

*) Laut Protocoll.

II. Bemerkungen über das sogenannte „zweite“ Monobrombenzol.

Im Anschluß an obige Entgegnung berichtete Fittica*) weiter über ein von ihm aufgefundenes neues „zweites Monobrombenzol“, in Bezug auf welches er weitere eingehende Angaben für „die nächste Zeit“ in Aussicht stellte. Seitdem sind nun nahezu drei Jahre verflossen, und es ist bei der Bedeutung, welche der exacte Nachweis der wirklichen Existenz eines solchen zweiten metameren Monobromsubstitutionsproductes bei Abkömmlingen des Benzols für unsere gesammte Auffassung dieser Körper hätte, wohl begreiflich, daß ich mich nunmehr — nach Verlauf von so langer Zeit, in welcher Fittica nichts mehr über sein zweites Monobrombenzol hat verlauten lassen — bewogen fand, die Darstellung dieses Brombenzols, dessen Siedepunkt merkwürdiger Weise niedriger als der des Benzols liegen sollte, auch einmal zu versuchen.

Ich verfuhr nach der Vorschrift, welche Fittica gegeben hat, hielt Abkühlung, Anwendung des Haarröhrchens zur Zugabe des Broms und alle sonstigen Angaben genau inne und erhielt auch ein Rohproduct solcher Art, wie es Fittica beschreibt. Dasselbe destillirte zunächst etwa von 50 bis 80°; Bromäthyl, welches rein bei 40° siedet, schien also kaum anwesend zu sein. Aber bei der weiteren vorsichtigen Rectification des Rohproductes fand doch der Zerfall der nach Fittica in demselben enthaltenen „molecularen Doppelverbindungen des neuen Brombenzols mit Benzol“ meiner Beobachtung nach etwas anders statt als Fittica angegeben hat.

Es gelang mir nämlich recht wohl, aus dem Rohproduct bei zwei Tage lang fortgesetzter Rectification einestheils nahezu

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 2634.

reines, nur ganz wenig bromhaltiges Benzol vom Siedepunkt 78 bis 80° (etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge) und anderen- theils ein von 40° an siedendes Product, der Hauptmenge nach aus Bromäthyl bestehend, abzuschcheiden. Ueber 80° destillirte nur ganz wenig Substanz (gegen 140° siedend) offenbar gewöhnliches Brombenzol. Letzteres wird demnach in geringer Menge bei der Einwirkung im obigen Sinne gebildet.

Schliesslich habe ich bei der Rectification folgende Antheile erhalten; von jedem wurde das spec. Gewicht bei 15° bestimmt.

1)	Destillat von 40 bis 60°	spec. Gewicht 1,3600.
2)	„ „ 60 „ 66°	„ „ 1,1600.
3)	„ „ 66 „ 78°	„ „ 0,9730.
4)	„ „ 78 „ 80°	„ „ 0,8810.

Das spec. Gewicht des Bromäthyls ist 1,4865, das des Benzols 0,8850.

Der sub 1) angeführte, von 40 bis 60° siedende Theil wurde nun nochmals einer ganz langsamen Destillation im Wasserbade unterworfen und das bis 45° siedende Product gesammelt. Das spec. Gewicht dieses Antheils ergab sich zu 1,4030, dasjenige des anderen von 45 bis 60° wiederum destillirten Theiles zu 1,2950. Wenn man nun in Betracht zieht, dafs das spec. Gewicht des Bromäthyls bei 15° zu 1,4865, das des Benzols zu 0,8850 gefunden wurde, so geht aus diesem Befund wohl evident hervor, dafs hier nur ein Gemisch von Bromäthyl und Benzol vorlag, aus welchem sich das Bromäthyl nur äufserst schwierig vom Benzol trennen liefs.

Der sub 2) angeführte, von 60 bis 66° nach mehrmals wiederholter Fractionirung siedende Theil, welcher das neue „zweite Monobrombenzol“ der Hauptmenge nach enthalten mufste, gab beim Kochen mit Silbernitratlösung das Brom an das Silber ab, lieferte aber nicht so viel Bromsilber als eine gleich grofse Quantität des obigen bis 60° siedenden Destillates;

dagegen gab der bei 78 bis 80° siedende Theil mit Silbernitratlösung gekocht nur Spuren von Bromsilber.

Bromäthyl hat die Eigenschaft sein Brom beim Kochen mit Silbernitratlösung abzugeben.

Bei der Bestimmung des Bromgehaltes lieferten 0,4500 g des bei 60 bis 66° übergehenden Destillates $0,4560 \text{ AgBr}_2 = 42,9 \text{ pC. Br.}$

Ich stellte mir nun ein Gemisch von reinem Bromäthyl und reinem Benzol her, destillirte und fing den bei 60 bis 66° übergehenden Theil besonders auf, destillirte das Uebergegangene noch einmal und sammelte wieder das Destillat von 60 bis 66° und so noch einmal. Das specifische Gewicht des so erhaltenen Productes lag bei 1,1680. Durch Zugabe weniger Tropfen reinen Benzols und Schütteln wurde es auf 1,1600 gebracht, d. h. dasselbe specifische Gewicht, welches die oben analysirte Parthie besaß.

0,2480 g dieses Productes gaben $0,2450 \text{ AgBr}_2 = 42,6 \text{ pC. Br.}$

Die Elementaranalyse ergab für beide Producte ebenfalls ein nahezu übereinstimmendes Resultat.

Somit unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, daß das von Fittica gefundene „zweite Monobrombenzol“ kein neues Brombenzol darstellt, sondern ein Gemenge von Benzol und Bromäthyl mit zufällig demselben Bromgehalt, wie im Brombenzol. Eine Einwirkung von Bromäthyl auf Phenol oder Benzol in der Kälte habe ich nicht constatiren können.
