

22. Max Weiler: Ueber die bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol entstehenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Wie ich in der vorstehenden Abhandlung gezeigt habe, verläuft die Einwirkung von Natrium auf *p*-Bromtoluol durchaus nicht nur im Sinne der Fittig'schen Synthese. Es erschien mir deshalb wünschenswerth, die Einwirkung von Natrium auf Brombenzol nochmals gründlich zu untersuchen, wenngleich hier nicht eine analoge Reaction wie dort eintreten konnte.

90 g Natrium, 150 g Benzol und 300 g ganz reines Brombenzol (Sdp. 155—158°) wurden in drei Kolben vertheilt, zunächst über Nacht in kaltem Wasser stehen gelassen, wobei bereits eine theilweise Zersetzung eintrat. Beim Herausnehmen der Kolben aus dem Wasser stieg die Temperatur bis auf etwa 50°, um im Verlauf einiger Stunden wieder auf Zimmerwärme zu fallen. Um sicher alles Brombenzol zu zersetzen, erhitze ich noch einen Tag auf dem Wasserbad. Das Natrium war dann grösstentheils zerfressen und die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt.

Die Reactionsproducte wurden, wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, verarbeitet und hierbei die folgenden Fractionen erhalten (die Siedepunkte sind corrigirt):

| | | | | |
|-----|--------------------|------------------|--|--|
| 1. | — 254° = 1 g, | | | |
| 2. | 254 — 257° = 44 » | | | |
| 3. | 257 — 262° = 3.5 » | | | |
| 4. | 262 — 335° = 1.5 » | | | |
| 5. | 335 — 342° = 0.5 » | | | |
| 6. | 342 — 346° = 16 » | | | |
| 7. | 346 — 357° = 1.3 » | | | |
| 8. | 223 — 251° = 1.9 » | bei 17 mm Druck, | | |
| 9. | 251 — 269° = 4.3 » | » » » » | | |
| 10. | 269 — 296° = 2.9 » | » » » » | | |
| 11. | 296 — 301° = 3 » | » » » » | | |
| 12. | 301 — 338° = 1 » | » » » » | | |
| 13. | Rückstände = 0.3 » | » » » » | | |

Die Fraction von 254 — 257°, welche vollständig zu grossen Blättern erstarrt war, ergab, aus Alkohol krystallisirt, nur schöne grosse Blätter vom Schmelzpunkt 69.5—72° und bestand deshalb nur aus Diphenyl. Auch die 1., 3. und 4. Fraction enthielten so gut wie ausschliesslich denselben Kohlenwasserstoff.

Die drei folgenden Fractionen von 335—357° waren nach siebenmaligem Destilliren flüssig geblieben. Bei der achten Fractionirung erstarrte innerhalb einer Viertelstunde das von 335—342° Ueber-

gehende vollständig zu 1 cm langen Nadeln, in die sich auch die beiden folgenden Fractionen beim Einimpfen einiger Krystallfragmente vollständig umwandelten. Zunächst wurde nur die Hauptfraction von 342—346° verarbeitet. Sie schmolz von 54—59°, und war leicht löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig, äusserst leicht schon in der Kälte in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus wässrigem Alkohol und verdünnter Essigsäure erhält man leicht ölige Abscheidungen.

Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich 13.1 g schöner, oft mehrere Centimeter langer, dicker Prismen vom Schmelzpunkt 57.5—58° und einem Siedepunkt von 345° (corrig.). Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ergab in einer Lösung von

0.7 pCt., 1.8 pCt., 3.3 pCt. und 9 pCt. Gehalt die Werthe:
215, 217, 220 und 225.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch öfteres Ausfrierenlassen und Fractioniren 1.5 g eines hellgelben, bei —20° nicht erstarrenden Oels vom Siedepunkt 350—360° (corrig.).

Die von 346—357° siedende Fraction ergab, aus Alkohol umkrystallisirt, ausser $\frac{1}{4}$ g der bei 58° schmelzenden Prismen noch 0.05 g feiner Blättchen vom Schmelzpunkt 206—209°, die wahrscheinlich *p*-Diphenylbenzol waren.

Aus der folgenden Fraction schieden sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, über 1 cm lange Nadeln ab, die bei 167—168° schmolzen und bei 163° schon wieder erstarrt waren. Die Mutterlaugen ergaben keine reinen Producte mehr.

Der nächst höher siedende Antheil wurde, da er in Alkohol ziemlich schwer löslich war, aus Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten füllte sich das ganze Gefäss mit haarfeinen, mehrere Centimeter langen Nadeln, die von 196—197° schmolzen (1 g). Die Rückstände ergaben einige Male aus Alkohol krystallisirt 0.4 g kompakte, oft 2 mm lange, doppelt vierseitige Pyramiden, die von 119—119.5° schmolzen, sowie die aus der vorigen Fraction erhaltenen laugen Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168°, von denen ich im Ganzen 0.45 g erhielt. Der bei 119—119.5° schmelzende Körper war in kaltem Benzol leicht löslich. Nach dem Schmelzen erstarrte er zu einer wachsähnlichen Masse, die durch eintägiges Liegen beim Kratzen mit einem Spatel ihre Beschaffenheit nicht änderte, jedoch nach mehreren Tagen wieder spröde wurde. Der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert. Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Benzols ergab für Lösungen von

0.3 pCt., 0.7 pCt., 1.3 pCt. und 2.1 pCt. Gehalt die Werthe:
287, 279, 283 und 288.

Der bei 168° schmelzende Körper löste sich in etwa 70 Th. Benzol von 6° und ergab in Benzollösung als Molekulargewicht die Werthe:

211, 209, 214 für 0.2 pCt., 0.6 pCt. und 1.3 pCt. Lösung.

Die von 269—296° bei 17 mm Druck siedende Fraction bestand, wie durch Krystallisiren aus Benzol leicht constatirt werden konnte, zum grössten Theil aus dem bei 197° schmelzenden Körper.

Der nächst höher siedende Antheil ergab zur Hälfte dasselbe Product.

Der von 196—197° schmelzende Körper löste sich in etwa 70 Th. Benzol von 6° und ergab in zwei unabhängigen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol für Lösungen von

0.08 pCt., 0.6 pCt., 0.7 pCt.; 0.9 pCt., und 1.4 pCt. Gehalt die Werthe:
216, 217, 218; 218, 218

Die folgende Fraction bestand aus einem Gemisch von Harz und Krystallen. Nach Lösung des ersteren mit Aether erhielt ich letztere aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmp. 151—152°. In Benzol waren sie leicht löslich, in Aether etwas schwerer.

Die letzten, nicht mehr destillirten Rückstände wurden noch nicht untersucht.

Bei allen Fractionen bildeten die letzten Mutterlaugen Oele, welche nicht erstarrten, oder Harze, die zweifellos noch andere Körper enthielten, welche aber noch nicht isolirt wurden.

Alle erhaltenen Producte ergaben, mit Natrium geschmolzen, keine Bromreaction, waren also wohl Kohlenwasserstoffe.

Es war schon öfters constatirt worden, dass bei der Zersetzung des Brombenzols mit Natrium ausser dem Diphenyl noch höher siedende Kohlenwasserstoffe entstehen, nämlich von Carstanjen¹⁾ Dreher und Otto²⁾, Engelhardt und Latschinow³⁾, Osten⁴⁾, welcher einen bei 194° schmelzenden Kohlenwasserstoff isolirte, der mit dem von mir dargestellten bei 196—197° schmelzenden identisch war, sowie besonders von G. Schultz⁵⁾. Dieser beobachtete ausser dem Diphenyl noch ein höher siedendes Oel, sowie Nadeln vom Schmp. 196°, die mit dem soeben erwähnten Kohlenwasserstoff identisch waren. Die Analyse stimmte auf C₃H₂. Beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre erhielten Berthelot⁶⁾ und G. Schultz^{5) 7)} ausser dem Diphenyl noch *p*- und *o*-Diphenylbenzol, einen bei 307—308° schmelzenden Kohlenwasserstoff, sowie den

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 110, 80.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 99.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 259.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 173.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 174, 228.

⁶⁾ Bulletin 22, 439.

⁷⁾ Diese Berichte 6, 415; Ann. d. Chem. 203, 118.

schon öfters erwähnten vom Schmp. 197°. Dieser wurde auf Grund einer Kohlenwasserstoffbestimmung als Triphenylen angesprochen, ohne dass weitere Beweise dafür erbracht wurden.

Bei der Behandlung von *p*-Bromtoluol sowie von Brommesitylen mit Natrium entstehen ausser den zu erwartenden Kohlenwasserstoffen (bezw. Isomeren davon¹⁾) ebenfalls noch höher siedende Producte, die in beiden Fällen eine zähe Flüssigkeit bildeten, aus der sich nach einiger Zeit kleine weisse Krystalle abschieden, die ich indessen noch nicht untersuchte.

Die Bildung von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bei der Behandlung von Halogenderivaten der Benzolreihe mit Natrium scheint demnach ganz allgemein zu sein. Wegen ihrer Beständigkeit werden dieselben wohl keine hydrierten Kohlenwasserstoffe sein, sondern solche, welche die Verkopplung mehrerer Benzolringe darstellen. Dass dergleichen Körper beim Durchleiten von Benzol und seinen Homologen durch glühende Röhren entstehen, ist leicht erklärlich; denn so gut wie sich aus zwei Molekülen Benzol je ein Atom Wasserstoff abspalten kann, ist das auch bei je einem Molekül Benzol und einem Molekül Diphenyl möglich. Nicht so leicht einzusehen ist indessen, dass bei der Fittig'schen Synthese, bei einer Temperatur von unter 100°, ähnliche Körper entstehen. Man kann sich den Vorgang vielleicht so denken, dass Diphenyl mit noch vorhandenem Brombenzol und Natrium unter Wasserstoffabspaltung in Reaction tritt (analog dem in vorstehender Abhandlung vermutheten Vorgang). Der Wasserstoff würde in diesem Fall im Verein mit je einem Atom Natrium ein weiteres Molekül Brombenzol zu Benzol reduciren. Diese Erklärung würde also zugleich die bei jeder Fittig'schen Synthese in grossem Maassstab eintretende Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs verstehen lernen.

Leider bin ich verhindert, augenblicklich die Constitution der erhaltenen Kohlenwasserstoffe aufzuklären. Sowie es mir meine Zeit gestattet, werde ich indessen das mir gesteckte Ziel zu erreichen suchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ S. vorstehende Abhandlung.
