

Mittheilungen  
aus dem  
Universitäts-Laboratorium Zürich.

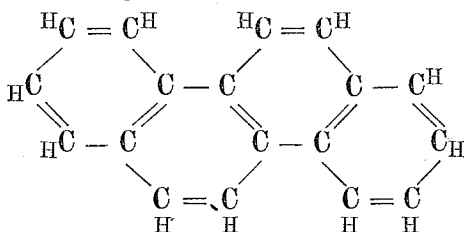
---

**XVI. Beiträge zur Kenntniss des Dibrombenzols**  
von Dr. **Ferdinand Riese.**

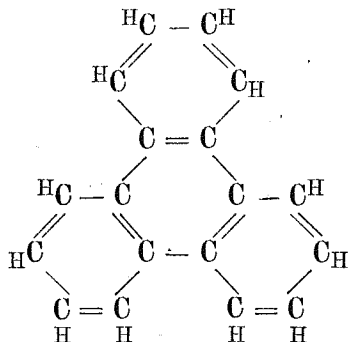
(Aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers. Zürich 1869.)

---

Das Benzol, Naphtalin, Anthracen und Chrysen scheinen sämmtlich, entsprechend ihrer gleichen Molekular-differenz von  $C_4H_2$ , auch in Beziehung auf ihre Konstitution in nahem Zusammenhange zu stehen. Für Naphtalin und Anthracen ist dieser Zusammenhang mehrfach nachgewiesen und durch neuere Untersuchungen von Berthelot auch für das Chrysen höchst wahrscheinlich gemacht. Analog dem Naphtalin und Anthracen könnte auch das Chrysen durch Zusammenfügung mehrerer (vier) Benzolringe entstehen, sodass demselben eine der beiden folgenden Konstitutionsformeln entsprechen würde.



oder



Ein Blick auf die zweite Formel zeigt sogleich, dass in ihr drei Gruppen des bivalenten Phenylens unter einander verbunden auftreten und es liegt dann der Gedanke nahe, die Synthese des Chrysens oder eines ihm isomeren Kohlenwasserstoffes durch Einwirkung von Natrium auf ein Dibrombenzol, und zwar das der Orthoreihe, zu versuchen.

In dieser Richtung angestellte Versuche haben bisher allerdings nicht zum erwarteten Resultate geführt, indess doch einige Ergebnisse gehabt, 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 Produktes bei der Einwirkung von Brom auf Benzol nachzuweisen.

Das von Riche und Bérard<sup>1)</sup> angegebene Verfahren, Kochen von Benzol mit einem Bromüberschusse während längerer Zeit, ist jedem anderen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CXXXIII, 51.

vorzuziehen. Da Kautschuk- und Korkverbindungen nicht anwendbar sind, so ersetzte ich den Rückflusskühler durch eine an den verengten Hals einer grossen Retorte angeschmolzene ein Meter lange Glasröhre, welche mit Fliesspapier umwickelt und durch auf-tropfendes Wasser gekühlt wurde. Nachdem die Materialien, 1 Theil Benzol auf 8 Theile Brom, durch ein langes Trichterrohr unter guter Abkühlung ein-getragen worden waren, wurde mit aufwärtsgerich-tetem Rohre 36 bis 48 Stunden lang im Sieden er-halten; 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 ge-bliebene 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 durchtränkt, von welcher es durch scharfes Aus-pressen befreit werden konnte. In ihr fand sich das isomere Bibrombenzol in noch unreinem Zustande.

Zur Reinigung des krystallinischen  $\alpha$  Dibrom-benzols wandte ich mit bestem Erfolge die Destilla-tion mit Wasser an, mit dessen Dämpfen es sehr reichlich und von Anfang bis Ende schneeweiss über-geht, 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  $89^{\circ}$  und siedet bei  $219^{\circ}$  (corrig.); wie auch von Couper schon angegeben worden ist.

$\beta$  Dibrombenzol. Das oben erwähnte gelbliche Oel, welches etwa ein Fünfzehntel vom Gewichte des  $\alpha$  Dibrombenzols ausmachte, hielt ich Anfangs für Monobrombenzol, überzeugte mich aber sofort von der Unrichtigkeit dieser Vermuthung, als ich dasselbe der Destillation unterwarf. Bei  $154^{\circ}$ , dem Siedepunkte des Monobrombenzols, kochte die Flüssigkeit noch gar nicht; erst bei etwas über  $200^{\circ}$  gingen die ersten Tropfen über. Das Thermometer stieg nun langsam bis über  $240^{\circ}$ , 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  $-6^{\circ}$  sich reichlich ausschied. Die abgegossene und ausgepresste Flüssigkeit setzte darauf auch bei  $-15^{\circ}$  keine Krystalle mehr ab.

Bei der Destillation zeigte die Flüssigkeit keine grössere Konstanz des Siedepunktes als vorher. Stets trat gegen Ende theilweise Zersetzung ein und auch durch wiederholte Fraktionirung konnte kein konstant und völlig unverändert siedendes Produkt erhalten werden. Dieses Verhalten liess es möglich erscheinen, dass ich nicht ein Substitutions-, sondern ein Additionsprodukt des Benzols unter den Händen hatte. Ich suchte daher vor weiteren Reinigungsversuchen diese Frage zu entscheiden. Ein Theil der Substanz war

durch längeres Stehen neben Natronkalk von allem Bromwasserstoff befreit worden. 0,3372 Grm. derselben wurden mit Salpetersäure, Kaliumbichromat und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohre zersetzt und lieferten 0,5330 Grm. Bromsilber, entsprechend 0,2268 Grm. Brom oder 67,23 Prozent. Genau ebensoviel verlangt die Formel  $C_6H_6Br_2$ , Dibrombenzol  $C_6H_4Br_2$  dagegen 67,79 Prozent. Die Brombestimmung konnte bei der geringen Differenz in dem Gehalte beider Verbindungen an Brom zu einer Entscheidung nicht führen; es wurde daher die Einwirkung alkoholischer Kalilösung versucht. Dibrombenzol sollte durch dieselbe nicht angegriffen werden, während Benzoldibromür in Monobrombenzol hätte übergehen müssen.

Beim Kochen der Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von weingeistiger Kalilösung, welches mit aufgerichtetem Kühler zwei Stunden lang fortgesetzt wurde, trat tiefbraune Färbung ein. Es wurde nach vollendetem Sieden durch viel kaltes Wasser in fast unveränderter Quantität ein schweres Oel wieder abgeschieden und mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Dieselbe erfolgte jetzt ohne jede Bromwasserstoffentwicklung, begann jedoch nicht beim Siedepunkte des Monobrombenzols, sondern erst über  $200^\circ$ , verlief innerhalb weit geringerer Temperaturintervalle als früher. Drei Viertel der ganzen Menge destillirten zwischen  $208$  und  $211^\circ$ , erst bei den letzten Antheilen stieg das Thermometer etwas über  $220^\circ$ . Bei der geringen Flüssigkeitsmenge, welche mir noch zu Gebote stand, war es nicht möglich, durch öfters wiederholte Fraktionirung auf einen ganz

konstanten Siedepunkt zu kommen, doch gelang es mir, wenigstens ein Produkt zu erhalten, welches fast vollständig zwischen  $209^{\circ}$  und  $211^{\circ}$  (corrig.  $213^{\circ}$  bis  $215^{\circ}$ ) überdestillirte und bei der Analyse folgende Zahlen gab.

I. 0,5391 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silber 0,6052 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0850 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,4458 Grm. lieferten nach Carius' Methode im zugeschmolzenen Glasrohre oxydirt 0,7068 Grm. AgBr. Die gefundenen Zahlen stimmten durchaus zur Formel des Dibrombenzols.

			I.	II.
$\text{C}_6$	72	30,41	30,62	—
$\text{H}_4$	4	1,70	1,74	—
$\text{Br}_2$	160	67,79	—	67,45
	<u>236</u>	<u>100,00</u>		

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung hatte die Verbindung sich daher nicht wesentlich verändert. Im rohen Zustande mag ihr indessen doch eine geringe Menge eines Additionsproduktes beigemischt gewesen sein, welche sich bei der Destillation unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzte.

Auf die angegebene Weise gereinigt, stellt das Dibrombenzol eine wasserhelle, leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzolähnlichem, anfangs angenehm, später scharf aromatischem Geruche dar, die sich auch in kaltem Weingeist ziemlich leicht löst und mit Benzol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist. Bei ruhigem Abkühlen auf  $-27^{\circ}$  trübte sie sich nur etwas (wahrscheinlich von einer Spur noch beigemisctem  $\alpha$  Dibrombenzol), ohne

fest zu werden; mit einem Glasstabe berührt erstarrte sie jedoch augenblicklich und schmolz nun erst wieder bei  $-1^{\circ}$ . Diese Temperatur ist daher als der Schmelzpunkt anzusehen.

Mononitro- und  $\beta$  Dibrombenzol. Zu weiterer Nachweisung der Nicht-Identität der beiden Dibrombenzole schien die Darstellung eines Nitroproduktes aus dem flüssigen  $\beta$  Dibrombenzol die meiste Aussicht auf Erfolg zu bieten, da die Bildung eines krystallinischen leicht zu reinigenden Körpers zu erwarten war. In der konzentriertesten rauchenden Salpetersäure löst sich das  $\beta$  Dinitrobenzol ohne Gasentwicklung und Färbung, aber unter merklicher Erwärmung leicht auf, wogegen bei Anwendung einer etwas wasserhaltigen, wenn auch noch stark rauchenden Säure äussere Erwärmung zu vollständiger Lösung erforderlich ist. Bei nun folgendem Verdünnen mit Wasser fällt ein hellgelbes Oel aus, welches nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, welche indessen noch von einer Flüssigkeit durchtränkt ist. Ob dieselbe aus unverändertem  $\beta$  Dibrombenzol besteht oder ein Nitroprodukt ist, liess sich bei der geringen Menge an Material nicht entscheiden. Sie wurde deshalb durch Abpressen zwischen Fliesspapier entfernt und die rückständige Masse aus warmem Alkohol mehrmals bis zu konstantem Schmelzpunkte umkrystallisirt. Sie schoss in radial gruppirten, blass gelb gefärbten Nadeln von schwachem Geruch, der gleichzeitig an Nitrobenzol und Dibrombenzol erinnerte, an, schmolz bei  $58^{\circ}$  und destillirte bei  $296^{\circ}$  (corrig.) unverändert.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,4111 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegtem Silber und Kupfer 0,3880 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0466 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,4143 Grm. gaben im zugeschmolzenen Glasrohre bei  $250^\circ$  mit Salpetersäure, Kaliumdichromat und Silbernitrat oxydirt 0,5522 Grm. AgBr.

Der Körper besitzt also die Zusammensetzung des Nitrodibrombenzols.

	Berechnet		gefunden	
			I.	II.
$\text{C}_6$	72	25,62	25,76	—
$\text{H}_3$	3	1,07	1,26	—
N	14	4,98	—	—
$\text{Br}_2$	160	56,94	—	56,70
$\text{O}_2$	32	11,39	—	—
	<u>281</u>	<u>100,00</u>		

Das von Kekulé<sup>1)</sup> aus dem festen Dibrombenzol dargestellte Nitrodibrombenzol schmilzt bei  $84^\circ$ , ist also mit dem von mir aus dem  $\beta$ Dibrombenzol dargestellten Nitro- $\beta$ Dibrombenzol nicht identisch.

Was die relative Konstitution der beiden Dibrombenzole anbetrifft, so ist das  $\alpha$ Dibrombenzol wahrscheinlich als die der Orthoreihe, das  $\beta$ Dibrombenzol als die der Metareihe angehörende Verbindung aufzufassen. Nach der Benzolformel Kekulé's wird nach einem  $\gamma$ Dibrombenzol noch zu suchen sein.

Einwirkung von Natrium auf  $\alpha$ Dibrombenzol. Zur Ausführung dieser Reaktion empfahl sich selbstverständlich das treffliche, von Fittig bei

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CXXXVII, 168.



seinen Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe angewandte und neuerdings verbesserte<sup>1)</sup> Verfahren. 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—60° sorgfältig getrocknete Dibrombenzol unter äusserer Abkühlung eingetragen. Unerwarteterweise erwies sich letztere als völlig überflüssig, indem sogar nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad die Reaktion nur sehr allmählich eintrat. Der Beginn derselben charakterisirt sich durch das Erscheinen kleiner schwarzer Punkte auf dem Natrium, die allmählich an Zahl zunehmen, wobei die Flüssigkeit in mässiges freiwilliges Sieden geräth, bis schliesslich nach etwa 5—7 Stunden das Metall ganz mit einer aufgelockerten grünlichschwarzen Masse bedeckt ist, und mit Beendigung der Reaktion der Kolbeninhalt sich wieder abkühlt. Bei dem voraussichtlich hohen Siedepunkt des zu erwartenden Kohlenwasserstoffes erschien es zweckmässiger, durch Lösungsmittel denselben vom unangegriffenen Natrium und Bromnatrium zu trennen, statt nach Fittig das Produkt unmittelbar abzudestill-

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CXLIV, S. 277.

liren. Der Kolbeninhalt wurde somit mehrmals mit entwässertem <sup>1)</sup> Aether ausgezogen, der Aether verdunstet und eine Probe des braunen halbfesten Rückstandes mit eingesenktem Thermometer destillirt. Nachdem gegen 100° einige Tropfen 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 Produktes 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 Produktes liess sich aus Alkohol umkrystallisiren und zeigte sich frei von Brom <sup>2)</sup>, wogegen eine Probe des ursprünglichen Reaktionsproduktes einen sehr starken Gehalt an demselben ergab.

Da somit nicht alles Brom des Dibrombenzols

---

<sup>1)</sup> Gewöhnlicher käuflicher Aether erwies sich hiezu als unbrauchbar, da beim Zusammenkommen damit die Masse aufquoll und eine schlammige Beschaffenheit annahm, die die Extraktion sehr hinderte.

<sup>2)</sup> 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.

durch das Natrium herausgenommen worden war, woraus sich auch die geringe Energie der Reaktion erklärt, so versuchte ich durch Veränderung der Bedingungen ein günstigeres Resultat zu erzielen.

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

Bei direktem Zusammenschmelzen von Dibrombenzol und Natrium verlief dagegen die Reaktion zu energisch unter Erglühen und Verkohlung der Masse.

Ein Versuch mit feinpulverigem Silber, in welchem Wislicenus<sup>1)</sup> für die Gruppe der Fettkörper ein treffliches Mittel zur Verkettung der Moleküle 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.

Ogleich sich somit kein Mittel finden liess, das die Bindung alles Broms bewirkt hätte, so schienen

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CXLIX, S. 220.

mir doch die mittelst Natrium in ätherischer Lösung erhaltenen Produkte 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 grosse Schwierigkeit, indem die einzelnen Produkte in Lösungsmitteln, in denen ein Theil von ihnen isolirt unlöslich ist, sich doch gegenseitig in Lösung zu halten vermögen, während andererseits durch Ausfällen oder Ankrystallisiren eines dieser Körper ein Theil der anderen, der seinen Löslichkeitsverhältnissen nach in dem vorhandenen Mittel gelöst bleiben könnte, mitausgeschieden wird.

Der dunkelbraune, etwas eingedampfte ätherische Auszug des Reaktionsproduktes wurde mit viel Alkohol versetzt, wodurch sofort eine gelbbraune amorphe Masse niederfiel, während 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 liess wieder einen solchen Rückstand, sodass 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 grösseren 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 Produktes übergegangen zu sein schien.

Da ich beobachtet hatte, dass der von den Lösungen abdestillirte Alkohol beim Mischen mit Wasser einige weisse Krystallfitterchen abschied, so glaubte ich erwarten zu können, dass bei Destillation mit Wasser noch mehr von diesem flüchtigen Körper übergehen werde, wie ja viele Substanzen mit Wasser in weit grösserer 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 Rückstände wurden dieselben in der oben gelegentlich der Reinigung des  $\alpha$  Dibrombenzols erwähnten Weise mit Wasser destillirt, so lange noch feste Substanz überging. Es schied sich in der Vorlage ein schneeweisser krystallinischer Körper von starkem aromatischem Geruch ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Derselbe enthielt kein Brom und war unzersetzt flüchtig. Bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer, die wegen der geringen Menge Substanz nur annähernde Resultate liefern konnte, ging fast die ganze Menge zwischen  $237^{\circ}$  und  $239^{\circ}$  (corr.  $242^{\circ}$  und  $244^{\circ}$ ) über. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes ergab denselben bei  $69^{\circ}$ . Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate:

0,2599 Grm. Substanz gaben 0,8868 Grm.  $\text{CO}_2$   
entsprechend 0,2419 Grm. C und 0,1540 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$   
entsprechend 0,0171 Grm. H.

Diese Zahlen, sowie der Schmelzpunkt und Siede-

punkt stimmen unerwarteterweise mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Diphenyls überein.

		berechnet	gefunden
C <sub>12</sub>	144	93,51	93,07
H <sub>10</sub>	10	6,49	6,57
	<u>154</u>	<u>100,00</u>	<u>99,64</u>

Die Möglichkeiten für die Erklärung der Entstehung desselben aus Dibrombenzol werde ich weiter unten besprechen; jedenfalls ist es nur als ein Nebenprodukt der Reaktion 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 Produkte 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 De-

stillation, welche in so kleinem Massstabe 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 zweckmässigstes Verfahren, denselben mit etwas Ligroine, 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  $201^{\circ}$  (corr.  $205^{\circ}$ ). 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 Grm.  $\text{CO}_2$  = 0,2502 Grm. C, und 0,1476 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,0164 Grm. H.

II. 0,2795 Grm. Substanz gaben 0,9517 Grm.  $\text{CO}_2$  = 0,2586 Grm. C, und 0,1547 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,0191 Grm. 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 Grm.  $\text{CO}_2$  = 0,1445 Grm. C, und 0,0866 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  = 0,0096 Grm. H; dies ergibt den Prozentgehalt zu

C	93,82
H	6,23
	100,05.

Die hieraus sich berechnende einfachste Formel  $\text{C}_9\text{H}_7$  verlangt 93,91% Kohlenstoff und 6,09% Wasserstoff, während dem Triphenylen, das ich zuerst vor mir zu haben glaubte, 94,74% C und 5,26% H zukommen. Die Formel  $\text{C}_9\text{H}_7$  ist übrigens mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes, mehr noch aber einem weiter unten zu beschreibenden Versuch zufolge, wonach derselbe als Diphenylbenzol oder Diphenylphenylen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$  aufzufassen ist, auf  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$  zu verdoppeln.

Das Diphenylbenzol schmilzt, wie erwähnt, bei  $205^\circ$ ; eine genaue Bestimmung des Siedepunktes war nicht möglich, indem derselbe hoch über  $360^\circ$  liegt; da es jedoch anderseits in einem Probierröhrchen in den Dampf von siedendem Schwefel ( $440^\circ$ ) gebracht lebhaft kocht, so lässt sich als Siedepunkt des Diphenylbenzols annähernd  $400^\circ$  bezeichnen. Es ist selbst in siedendem Alkohol gar nicht, kaum in Aether löslich; etwas mehr wird es von Ligroine und noch mehr von Benzol aufgenommen, in welchem letzterem



es in der Hitze leicht löslich ist, so dass beim Abkühlen einer kochend gesättigten Lösung dieselbe zu einem kompakten Kuchen erstarrt. In hohem Grade wird durch die Anfangs beigemengte Schmiere die Löslichkeit in allen Mitteln erhöht, wesshalb auch die Ausbeute an reinem Produkt aus der ohnehin schon kleinen Menge des ersten rohen Destillats eine sehr geringe ist. Aus verdünnter Lösung in Benzol kry- stallisirt 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 Hauptprodukt der Reaction zwischen Natrium und  $\alpha$ Dibrombenzol ist übrigens weder das Diphenylbenzol noch das Diphenyl; es sind dies die bräunlichen, amorphen und bromhaltigen Produkte, aus denen es mir nicht gelungen ist, ein einzelnes wohlcharakterisirtes abzuscheiden. Ein grosser Theil derselben bleibt bei der Extraktion des Reaktionsproduktes mit Aether ungelöst zurück, während ein Theil in Lösung geht und durch Zusatz von Alkohol, wie schon erwähnt, gefällt wird. Dabei reisst 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 Produkt zu sein. Beide sind in Aether und Ligroine 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 weicheren 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 Ligroine wieder gefällte Produkt, das ein ockerfarbiges, bei  $200^{\circ}$  noch nicht schmelzendes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver darstellt, wurde analysirt.

I. 0,3341 Grm. ergaben 0,9493 Grm.  $\text{CO}_2 = 0,2589$  Grm. C, und 0,1224 Grm.  $\text{H}_2\text{O} = 0,0136$  Grm. H.

II. 0,4189 Grm. nach Carius im zugeschmolzenen Rohr oxydirt gaben 0,1750 Grm. AgBr = 0,0745 Grm. Br.

III. 0,4066 Grm. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oxydirt gaben 0,1680 Grm. AgBr = 0,0715 Grm. Br.

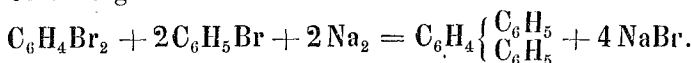
Hieraus berechnet sich folgende prozentische Zusammensetzung:

	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 Konstitution des bereits als Diphenylbenzol bezeichneten Kohlenwasserstoffs betrifft, so war leicht die aus der Analyse gezogene Vermuthung über seine Konstitution durch einen Versuch zu prüfen.

War die Formel  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{Bmatrix}$  richtig, so war zu erwarten, dass bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von einem Molekul Dibrombenzol mit zwei Molekulan Monobrombenzol eine grössere Menge desselben entstehe, als aus ersterem allein, nach der Gleichung:



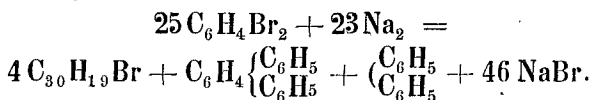
Der Versuch bestätigte diese Erwartung vollkommen. Um unter ganz gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde die Reaktion auch mit Dibrombenzol allein noch einmal wiederholt, damit der Kohlenwasserstoff in beiden Fällen auf genau die gleiche Weise abgeschieden werden konnte. Es wurden einerseits 70 Grm. Dibrombenzol, andererseits ebensoviel desselben gemischt mit 100 Grm. Monobrombenzol in der früher beschriebenen Weise der Einwirkung von Natrium unterworfen. Der Prozess verlief bei Gegenwart von Monobrombenzol viel energischer, sodass sogar zeitweise äussere Abkühlung nöthig wurde. Die Produkte beider Reaktionen wurden dann mit Benzol extrahirt und die nach dem Abdunsten desselben bleibenden Rückstände mit eingesenktem Thermometer destillirt und das bis 300° übergehende, 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 im einen Falle 2,4, im andern 0,9 Grm. des fast absolut reinen Produktes 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 grössern Verlust an krystallinischer Substanz herbeiführte. Dass die aus beiden Reaktionen hervorgehenden Produkte identisch sind, bewies eine nach vollständiger Reinigung vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung, welche bei beiden  $205^{\circ}$  (corr.) 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 Reaktion und damit auch die Bildung des Diphenylbenzols. Dies 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 von Phtalsäure das Vorhandensein zweier Seitenketten noch evidenter dargethan. Leider reichte jedoch die geringe Menge Material hiezu nicht aus. Dagegen ergeben sich auch noch weitere Gründe für die Formel  $C_6H_4\{C_6H_5$ . Das Diphenyl, das mit dem Diphenylbenzol insofern grosse Aehnlichkeit in der Konstitution hat, als es einfach, letzteres zweifach phenylirtes Benzol darstellt, bildet mit Pikrinsäure keine Verbindung; ebenso gelang es mir auch nicht, durch Vermischen einer gesättigten Lösung meines Kohlenwasserstoffes in Benzol mit einer konzentrierten Pikrinsäurelösung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Endlich erlauben auch die Siedepunktverhältnisse vielleicht einen Schluss in dieser Richtung. Benzol siedet bei  $82^\circ$ , Diphenyl bei  $240^\circ$  und Diphenylbenzol bei etwa  $400^\circ$ ; die Differenzen in dieser Reihe betragen je etwa  $160^\circ$ , 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 lässt nur Vermuthungen zu. Das Eigenthümliche und Unerwartete, die Bildung des Phenylrestes statt des a priori allein zu erwartenden Phenylens, lässt sich jedenfalls nicht durch die einfache Annahme eines Gehaltes des Dibrombenzols an Mono-

brombenzol erklären, da letzteres nach dem mitgetheilten Reinigungsverfahren vollständig ausgeschlossen war; ebensowenig 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 Produkte 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 %, H = 4,1 % und Br = 17,7 %) 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 % C, 4,14 % H und 17,43 % Br verlangt. Angenommen, es läge wirklich dieser Körper vor, so liesse sich die Reaktion so erklären, dass zunächst aus 5 Molekulan Dibrombenzol Pentaphenylen entstanden wäre, welches dann mit einem weiteren Molekul 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

Reaktion auszudrücken, so kann sie doch ein ohngefähres Bild derselben geben; sie thut dies auch einigermaßen in Bezug auf die Mengenverhältnisse der Produkte, die hiernach sich verhalten wie 240 Theile Diphenylbenzol und 154 Theile Diphenyl zu 1519 Theilen des bromhaltigen Produktes, ein Verhältniss, das mit dem thatsächlich vorhandenen nach ohngefährer Schätzung ziemlich im Einklang stehen mag.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen der bromhaltigen Produkte mit Natrium und Aether oder Benzol als Lösungsmittel auf 150° eine Entbromung derselben zu bewerkstelligen, was nicht auffallen kann, nachdem Fittig<sup>1)</sup> gefunden, dass aus Dibromdiphenyl das Brom sich durch Natrium nicht herausnehmen lässt, und nachdem Wahlforss<sup>2)</sup> 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 ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit deren Molekulargrösse wächst.

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CXXXII, S. 205.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chemie, N. F. Bd. I, S. 3.