

schießt. Zur Reinigung habe ich ihn aus der gesättigten Benzol-lösung mit viel Alkohol gefällt. Er stellt so ein weisses, mehr oder weniger grob krystallinisches Pulver dar. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_{26}H_{20}$. Er schmilzt nach vorherigem Zusammenschmelzen bei 221° uncorr.

Das von Linnemann aus Benzophenon mit Zink und Salzsäure dargestellte Benzpinakon (a. a. O.) kann als das Glycol dieses Kohlenwasserstoffes betrachtet werden.

Ich versuchte dem Kohlenwasserstoff Brom zuzuaddiren, doch erhielt ich ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{26}H_{17}Br_5$, von dessen Reinheit ich mich aber nicht habe überzeugen können. Mit conc. Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure giebt er ebenfalls Substitutionsprodukte, die ich aus Mangel an Material noch nicht habe untersuchen können.

216. Victor Meyer: Ueber das Dibrombenzol.

(Vorläufige Mittheilung; vorgetragen vom Verfasser.)

In der Absicht, die Frage nach der Stellung der Bromatome im Dibrombenzol auf experimentellem Wege zu entscheiden, habe ich versucht, die in demselben von dem Brom eingenommenen Plätze durch Methylgruppen auszufüllen; es schien dies auch in anderer Hinsicht von Interesse, da nämlich die schöne synthetische Methode Fittig's bisher nur bei Monobromiden angewandt worden war, und es daher noch unentschieden blieb, ob dieselbe auch die gleichzeitige Einführung zweier Methylgruppen in das Benzol gestatte. Zu diesem Zwecke wurde Dibrombenzol, welches durch anhaltendes Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von jeder Spur seines flüssigen Isomeren*) befreit worden war, genau nach Fittig's Vorschrift in ätherischer Lösung mit Jodmethyl und Natrium behandelt. Die Reaction trat erst nach mehrstündigem Stehen ein, nachdem das den Kolben umgebende Eis geschmolzen war, verlief aber ausnehmend glatt und lieferte reichliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der der Hauptmenge nach bei 135° bis 140° siedete. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte derselbe Terephtalsäure, welche, wie ich mich durch genaue Untersuchung (mit Hülfe des Barytsalzes**) überzeugte, keine Spur der isomeren Isophtalsäure enthielt.***) Auch als eine Portion des Kohlenwasserstoffes bis zu Ende oxydirt wurde, in der Art, dass jedesmal nach etwa 8 bis 10-stündigem Kochen der unangegriffene

*) Diese, Diese Berichte 1869, 61.

***) cf. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, S. 269.

***) Phtalsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch verbrannt. (Fittig u. Bieber.)

Kohlenwasserstoff abdestillirt und von Neuem oxydirt wurde, enthielt die in reichlicher Menge erhaltene Terephthalsäure keine Spur von Isophthalsäure. Demnach ist die Stellung der Bromatome in dem krystallisirten Dibrombenzol = 1,4.

Die Erklärung dieser Thatsache bietet Schwierigkeiten und scheint mit den vorliegenden Arbeiten von Körner*) und August Mayer**) kaum vereinbar. Nach den Untersuchungen dieser Chemiker scheint nämlich das Dibrombenzol in dieselbe Reihe wie die Oxybenzoëssäure zu gehören, da das Monobromphenol, welches nach Körner bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium Oxybenzoëssäure liefert, nach Aug. Mayer bei der Behandlung mit PBr_5 in das gewöhnliche, krystallisirte Dibrombenzol übergeht. Nun ist es aber nach den übereinstimmenden Resultaten der Arbeiten von Kekulé, Fittig, Hübner, Ladenburg u. Fitz, A. W. Hofmann, Körner, Hübner u. Petermann, u. A. unzweifelhaft, dass die Terephthalsäure in dieselbe Reihe gehört wie die Paraoxybenzoëssäure, und es müsste daher, da nach dem oben mitgetheilten Versuch das Dibrombenzol der Terephthalsäure entspricht, das Monobromphenol bei der Behandlung mit Kohlensäure und Natrium nicht Oxybenzoëssäure, sondern Paraoxybenzoëssäure liefern.

Diese scheinbar unvereinbaren Thatsachen werden nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass das Monobromphenol ein Gemisch von 2 isomeren Verbindungen ist, von denen die Eine in die Reihe der Oxybenzoëssäure, die Andere in die der Paraoxybenzoëssäure gehört. Diese Annahme wird nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn man bedenkt, dass bei den übrigen Substitutionen des Phenols, bei der Einführung von Jod, SO_3H , NO_2 und, wie es nach den neueren Beobachtungen von Bähr-Predari***) scheint, auch von Chlor, stets gleichzeitig 2 isomere Phenol-Derivate erzeugt werden. Die Eigenschaften des Monobromphenols widerlegen diese Annahme nicht, da dasselbe keine krystallisirte Substanz von wohl charakterisirter äusserer Erscheinung, sondern vielmehr ein Oel ist, das nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destillirt werden kann.

Ist diese Annahme richtig, so erhielt Aug. Mayer bei der Behandlung des Bromphenols mit PBr_5 auch zwei isomere Dibrombenzole, von denen das Eine vielleicht das β -Dibrombenzol von Riese, also eine mit Alkohol mischbare Flüssigkeit †) ist, welche bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol nothwendig in der Mutterlauge bleiben musste. Weniger leicht zu erklären ist es, warum Körner bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf den Methyläther des

*) Zeitschr. Ch. 1868, S. 327.

**) Ann. Ch., Ph. 137, S. 221.

***) Diese Berichte II, 694.

†) Dissertation, Zürich, 1869.

Bromphenols nur Methoxybenzoesäure anstatt Methylparaoxybenzoesäure (Anissäure) erhielt. Doch ist auch dies unter obiger Annahme erklärlich, da es wohl möglich ist, dass das eine der beiden gebromten Anisole leichter und schneller von Kohlensäure und Natrium angegriffen wird, als das Andere, oder dass selbst beim Aetherificiren der gebromten Phenole und Rectificiren des Produktes nur das Eine der beiden Bromanisole isolirt und der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium ausgesetzt wurde.

Dieser Versuch einer Erklärung möchte vielleicht für Manchen etwas Unwahrscheinliches haben; allein er wird diesen Schein verlieren, wenn man sich erinnert, dass genau in derselben Weise das eine Zeit lang völlig unverständliche Verhalten des Xylols aus Steinkohlentheer aufgeklärt worden ist. Dieser Kohlenwasserstoff gab bei der Oxydation Derivate des 1,4 Xylols, während er bei der Substitution solche des 1,3 (Iso) Xylols lieferte. Dies Verhalten war völlig unerklärlich, bis Fittig*) zeigte, dass das Xylol ein Gemisch beider Kohlenwasserstoffe ist und dass durch die Art, wie die Versuche angestellt wurden und die angewandten Reinigungsmethoden nothwendig bei der Oxydation die Derivate des Isoxylols, bei der Substitution dagegen die des Methyltoluols übersehen werden mussten.

Es versteht sich von selbst, dass nur weitere experimentelle Untersuchungen über den Werth der von mir gegebenen Erklärung entscheiden können.

217. A. W. Hofmann: Fragmentarische Untersuchungen aus dem Berliner Universitätslaboratorium.

(Mittheilung LX; vorgetragen vom Verfasser.)

Die chemische Gesellschaft hält heute ihre letzte Sitzung vor dem Anfange der Ferien, aber auch vor dem Ausbruche des fluchwürdigen Krieges, welchen uns frevelnder Uebermuth aufgezwungen hat. Angesichts der grossen Opfer, welche die Abwehr des Feindes dem Vaterlande auflegt, wer wollte es leugnen, dass die Erfolge auf dem Gebiete der Wissenschaft, welche sonst unser ungetheiltes Interesse in Anspruch nehmen, bereits einen grossen Theil ihrer Anziehungskraft verloren haben? Das Gefühl, dem wir uns in der heutigen Sitzung nicht verschliessen können, hat sich in allen Kreisen wissenschaftlicher Thätigkeit geltend gemacht; die Reihen der Zuhörer in den Vorlesungen lichten sich mit jedem Tage, die Laboratorien sind verödet. Ein grosser Theil der academischen Jugend steht bereits unter den Waffen oder ist in anderer Weise für die Vertheidigung des Vaterlandes thätig, und selbst diejenigen, welchen bis jetzt

*) Ann. Ch. Ph. 153, S. 265.