

20. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber einige Benzolderivate.

(Eingegangen am 3. Februar.)

I. Die drei Modifikationen des Dibrombenzols.

Von den drei theoretisch möglichen Modifikationen des Dibrombenzols war bis zum Jahre 1869 — wenn man von einer Notiz von Griess*) über ein flüssiges Dibrombenzol, über dessen Eigenschaften er nichts angab, absieht — nur eine, das feste, bei $+ 89^{\circ}$ schmelzende Dibrombenzol, beschrieben.

Im Jahre 1869 fand Riese,**) dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzol neben dem festen Dibrombenzol geringe Mengen eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Isomeren entstehen, welches bei $- 1^{\circ}$ C. schmilzt, bei ca. 215° siedet und durch rauchende Salpetersäure unter spontaner Erwärmung gelöst und in ein, in Nadeln krystallisirendes, bei 58° C. schmelzendes Mononitroderivat umgewandelt wird.

Vor Kurzem haben nun wir***) ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol erhalten, indem wir Dibromanilin mit Salpetrigsäureäther behandelten, welches sich von der Riese'schen Verbindung in manchen Punkten unterschied, während es derselben in andern so nahe stand, dass wir es unentschieden lassen mussten, ob Identität oder Isomerie vorliege.

Unser Dibrombenzol siedete ebenfalls bei ca. 215° C. und lieferte mit rauchender Salpetersäure ein in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Dagegen konnte es selbst in einer Kältemischung von $- 28^{\circ}$ C. nicht zum Erstarren gebracht werden und löste sich in rauchender Salpetersäure, mit welcher es nicht die mindeste Erwärmung hervorbrachte, erst beim Erhitzen. Das so erhaltene Nitroderivat besass den constanten Schmelzpunkt $60-61^{\circ}$ C.

Da die vorliegenden Unterschiede nicht sehr bedeutend sind und möglicherweise durch geringe Verunreinigungen oder Differenzen der Thermometer veranlasst sein konnten, so haben wir uns veranlasst gesehen, die Versuche Riese's zu wiederholen und das von diesem Chemiker entdeckte Dibrombenzol direkt mit dem unsrigen zu vergleichen. Wir haben hierbei die Angaben Riese's in jeder Hinsicht bestätigt gefunden und die Verschiedenheit unseres Dibrombenzols von jenem in unzweideutigster Weise festgestellt. Es sind demnach nunmehr alle drei Modifikationen des Dibrombenzols dargestellt und untersucht.

Reines Benzol wurde mit dem sechsfachen Gewichte Brom am

*) Jahresber. 1867, S. 609.

***) Diese Berichte II, S. 61; ferner Dissertation, 1869, Zürich.

****) Diese Berichte IV, S. 958.

aufsteigenden Kühler gekocht, bis die Masse beim Erkalten grösstentheils erstarrte, das Product mit verdünnter Natronlauge entfärbt und mit Hülfe der Bunsen'schen Pumpe filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grosse Menge festes Dibrombenzol, während mit der Natronlauge ein schweres Oel durchs Filter ging, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und sodann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Dasselbe besass die von Riese angegebenen Eigenschaften, es destillirte ohne constanten Siedepunkt unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, dasselbe enthielt demnach Brom-Additionsprodukte des Benzols. Zur Zerstörung derselben wurde es mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht, sodann abermals mit Wasser gewaschen, getrocknet und rektificirt. Dasselbe destillirte nunmehr unzersetzt ohne die mindeste Bromwasserstoffentwicklung und liess sich durch Fraktioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegen. Es destillirte zuerst eine beträchtliche Menge Monobrombenzol, bald aber stieg das Thermometer über 200° und aus dem zwischen 200 und 230° siedenden Antheile konnte mit Leichtigkeit durch wiederholtes Fraktioniren eine von 210 — 216° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche das Riese'sche Dibrombenzol in schon ziemlich reinem Zustande, noch mit etwas gelöstem, festem Dibrombenzol gemengt, darstellt. Dasselbe erstarrte vollständig in einer Kältemischung; als es darauf bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde, schmolz es bis auf einen kleinen Rest von festem Dibrombenzol, der durch Filtriren durch Asbest (mit Hülfe der Saugpumpe) entfernt wurde. Das Oel wurde abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, bei Zimmertemperatur geschmolzen und von einer wiederum festbleibenden, sehr kleinen Menge von festem Dibrombenzol durch ein Asbestfilter getrennt, und durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation so vollkommen, wie dies überhaupt möglich ist, rein und frei von festem Dibrombenzol erhalten.

Die so erhaltene flüssige Verbindung haben wir nun mit der von uns durch Eliminirung der NH_2 Gruppe aus dem Dibromanilin erhaltenen direkt verglichen. Dieselbe erstarrte leicht in einer Kältemischung und schmolz vollständig wieder bei Zimmertemperatur, während die unserige, wie erwähnt, unter keinen Umständen zum Erstarren gebracht werden konnte. Genau, wie Riese angiebt, löste sich dieselbe in rauchender Salpetersäure leicht unter sehr starker spontaner Erwärmung, während unsere Verbindung nur bei äusserer Wärmezufuhr von der Salpetersäure angegriffen wurde. Auch in Bezug auf die Eigenschaften des Nitroproduktes fanden wir die Angaben Riese's genau bestätigt. Wasser fällte aus der salpetersauren Lösung ein Oel, welches allmählig erstarrte, indessen mit einem nicht erstarrenden Oele gemengt blieb, von welchem es leicht durch Filtriren, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt

werden konnte; unser Nitroprodukt erstarrte indessen sogleich vollkommen. Im Aussehen zeigen die beiden Nitroprodukte kaum Verschiedenheiten; sie bilden beide lange, schwach gelbgefärbte, feine Nadeln. In bestimmtester Weise unterscheiden sie sich durch ihre Schmelzpunkte; für die Riese'sche Verbindung fanden wir bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz constant den von Riese angegebenen Schmelzpunkt 58° C., während unsere Verbindung ebenfalls constant bei dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, an demselben Thermometer gleichzeitig erbitzt, genau den von uns angegebenen Schmelzpunkt, $60-61^{\circ}$ C., zeigte. Trotz des geringen Unterschiedes von nur $2-3^{\circ}$ C. sind daher die Schmelzpunkte der beiden Nitroverbindungen — neben den übrigen Verschiedenheiten — als sicher entscheidender Beweis für die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole anzusehen.

Was die Constitution der drei isomeren Dibrombenzole anbetrifft, so ist dieselbe mit Sicherheit nur für das feste Dibrombenzol bekannt, da diese Verbindung bekanntlich bei der Methylierung nach der Fittig'schen Methode 1, 4 Xylol giebt, welches bei der Oxydation reine Terephtalsäure liefert.*) In Bezug auf unser flüssiges Dibrombenzol haben unsere Versuche,**) wie wir glauben, die Stellung 1, 3 sehr wahrscheinlich gemacht, ohne dass es uns indessen gelungen ist, dieselbe mit Sicherheit nachzuweisen. Hiernach ergibt sich, mit demselben Grade von Wahrscheinlichkeit, für das Riese'sche Dibrombenzol die Stellung 1, 2.

Wir stellen in Folgendem die Eigenschaften der drei Dibrombenzole zusammen:

Dibrombenzole	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Verhalten gegen Salpetersäure	Mononitroderivat
von Couper (1, 4)	+ 89° C.	219° C.	Löst sich beim Erwärmen.	Blättchen oder platte Nadeln, die bei 84° schmelzen.
von Riese (wahrscheinlich 1, 2)	— 1° C.	ca. 213 bis 215° C. (Corrigirt, Riese.)	Löst sich ohne Wärmezufuhr unter spontaner Erhitzung.	Feine Nadeln, die bei 58° C. schmelzen.
von V. Meyer und O. Stüber (wahrscheinlich 1, 3)	Noch bei — 28° C. flüssig.	ca. 215° C. (Uncorrigirt.)	Löst sich beim Erwärmen.	Nadeln, die bei $60-61^{\circ}$ C. schmelzen.

*) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 281.

**) Diese Berichte IV, S. 958.

II. Ueber Dibromanilin.

Vor Kurzem haben wir aus der von dem Einen von uns*) aufgestellten Regel über die Substitution der aromatischen Amine abgeleitet, dass die Angabe, das von Riche u. Bérard durch Nitriren von festem Dibrombenzol dargestellte Dibromanilin sei identisch mit dem durch Bromiren von Acetanilid erhaltenen, falsch sein müsse, wenn anders nicht jene Regel für diesen Fall ungültig sei. Obwohl wir nun diese Ansicht bereits durch Ueberführung des Dibromanilins in ein von dem festen durchaus verschiedenes Dibrombenzol bestätigt hatten, haben wir dennoch nunmehr, um jene Behauptung zu rechtfertigen und die Anwendbarkeit der Regel ausser Zweifel zu setzen, das Dibromanilin von Riche u. Bérard, über dessen Eigenschaften diese Chemiker nichts angeben, als dass dieselben im Allgemeinen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen, dargestellt und durch Vergleichung desselben mit dem aus Acetanilid erhaltenen, die von uns vorher gesagte Verschiedenheit beider direct bewiesen.

Reines, krystallisirtes Dibrombenzol wurde mittelst rauchender Salpetersäure nitriert, das Nitroprodukt mit Wasser gefällt, auf dem Filter ausgewaschen und mit Zinn und Salzsäure reducirt. (Wir haben uns dieses Reducionsmittels anstatt des von Riche and Bérard angewandten Schwefelammoniums bedient, da wir fanden, dass bei Anwendung des letzteren die Reinigung des Produktes durch Beimischung schwefelhaltiger organischer Verbindungen erschwert wird.) Die Base wurde bei wiederholten Versuchen entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder durch Umkrystallisiren des Nitrats aus Wasser, schliesslich aber jedes Mal durch wiederholtes Umkrystallisiren der freien Base aus Alkohol gereinigt.

Die so erhaltene Base bildet sehr schön krystallisirende, aber ausnehmend leicht zersetzbare Salze. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist so gering, dass bei ihrer Darstellung aus Nitrodibrombenzol mit Zinn und Salzsäure sich zuweilen ein beträchtlicher Theil der Base im freien Zustande aus der stark salzsauren Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet.

Das salpetersaure Salz, durch sehr lange anhaltendes Digeriren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättchen. Dasselbe ist ebenfalls so zersetzbar, dass man nicht im Stande ist, die einmal ausgeschiedenen Krystalle wieder völlig in Wasser zu lösen, vielmehr zerfällt hierbei stets, selbst bei Anwendung von nur schwach erwärmtem Wasser, ein Theil desselben in die freie Base und Salpetersäure. Die

*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 286, Zeitschr. Chem. 1871, S. 191.

Base selbst löst sich nicht in Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol, aus welchem sie durch Verdunsten in schönen, atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen erhalten wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 51—52° C., und zwar wurde derselbe bei oftmals wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und bei Präparaten verschiedener Darstellung constant bei derselben Temperatur gefunden. (Der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bekanntlich bei 79,5° C.) Die Verbindung scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grosse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig war, einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten eines Theils des Lösungsmittels umkrystallisirt, zeigte es indessen dann stets wieder den Schmelzpunkt 51—52° C. Das gewöhnliche Dibromanilin (aus Acetanilid) scheidet sich dagegen, selbst, wenn es noch ziemlich unrein ist, aus der heissen alkoholischen Lösung sogleich in krystallinischer Form ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist widerwärtig, dem des Naphtylamins ähnlich. — Von der Reinheit unseres Präparates haben wir uns sowohl durch den constanten Schmelzpunkt als durch die Analyse überzeugt.

Die Verschiedenheit des Dibromanilins aus festem Dibrombenzol von dem aus Acetanilid erhaltenen ist durch diese Versuche direct bewiesen und wir glauben die Thatsache, dass es uns mit Hülfe der mehrfach erwähnten Regel gelang, die an und für sich keineswegs unwahrscheinliche und von Niemand bezweifelte Angabe von der Identität beider Verbindungen *a priori* als irrthümlich zu erkennen, als eine neue, wesentliche Stütze jener Regel betrachten zu dürfen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Jan. 1872.

21. Aug. Kekulé: Butylenglycol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 3. Februar.)

Der Benzalidid erzeugt bei gewissen Reactionen unter Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitiger Verdoppelung des Moleküls ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Hydrobenzoïn: $C_{14}H_{14}O_2$. Ein ähnlicher Abkömmling ist bis jetzt aus dem Aldehyd der Essigsäure nicht erhalten worden. Seine Darstellung bot in mehrfacher Hinsicht Interesse. Ein Körper, der zum Acetalidid in derselben Beziehung steht wie das Hydrobenzoïn zum Benzalidid, müsste nämlich ein zweiwerthiger Alkohol, ein Butylenglycol sein: $C_4H_{10}O_2$. Man durfte hoffen durch das Studium seiner Umwandlungsproducte seine