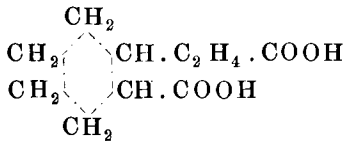


ein dem Dimethylbenzol entsprechendes Homologon von Baeyer's Hexahydrophthalsäure.

Obleich ein Feind vorläufiger Notizen glaubte ich doch die vorliegende abfassen zu müssen, weil die von mir erhaltenen Facta zu einer andern Ansicht über die Constitution der Camphersäure führen, als die von Kachler\*) jüngst aufgestellte („Ketonähnliche“?) Camphersäureformel:



15./27. September 1872. St. Petersburg.

### 209. E. Fuchs: Zur Geschichte des Bromvinyl's.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

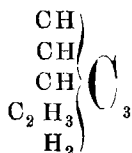
In der 1869 erschienenen Brochüre Kolbe's: „Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe“, wird eine Reihe von Säuren aufgeführt, welche als Substitutionsprodukte der Benzoësäure betrachtet werden. Unter diesen findet sich auch die Zimmtsäure und zwar als Vinylbenzoësäure. Abgesehen davon, dass diese Annahme bis dahin noch nicht durch practische Beläge unterstützt war, widersprach sie zugleich der festgestellten Thatsache, dass die Zimmtsäure bei ihrer Oxydation in Benzoësäure übergeht. Auf diese Umstände wurde denn auch kurz nach dem Erscheinen der Brochüre von Glaser\*\*) aufmerksam gemacht und der theoretische Nachweis der Nichtgutdenkbarkeit der Kolbe'schen Auffassung geliefert.

Die Mittheilungen, welche ich nun in Nachfolgendem der Gesellschaft vorlegen möchte, datiren zum Theil aus dem Anfange des Kriegsjahres 1870. Die Arbeit wurde durch den Krieg unterbrochen und erst zu Anfang dieses Jahres war ich im Stande, dieselbe wieder aufzunehmen. Leider verhinderten mich dringende Umstände sie ganz zu Ende zu führen. Die Arbeit bezweckte die Aufbauung des Styrol's aus den, nach Kolbe's Ansichten, dazu nöthigen Bestandtheilen, event. den Nachweis der Unerreichbarkeit dieses Zieles.

Das Styrol ist nach Kolbe als Vinylbenzol aufzufassen und ihm die Formel:

\*) Ann. der Ch. u. Pharm. CLXIV, 92.

\*\*) Zeitschr. f. Ch. N. F. V. Band, 111.

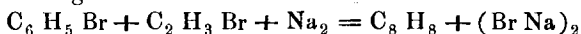


beizulegen. Es musste sich hiernach auch denken lassen, dass durch die in geeigneter Weise vorgenommene Substitution von Vinyl in den Benzolkern der Körper zu erhalten wäre, wenn die sich mir gleich von vornherein aufdrängenden Bedenken über die leichte Zersetzbarkeit der Vinylverbindungen ungerechtfertigt blieben.

Die Möglichkeit einer solchen Substitution schien am besten durch die Einwirkung von Natrium auf die Bromverbindungen des Benzols und Vinyls herbeigeführt werden zu können. Der Wege, welche ich hierbei verfolgte, sind mehrere, ohne dass indessen alle Möglichkeiten erschöpft sein dürften.

Zur Herstellung des erforderlichen Monobrombenzol's wurde die Methode von Fittig benutzt. Das reine Produkt destillierte zwischen 152 und 156° und war völlig klar und farblos.

Das Bromvinyl wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einwirkung von weingeistiger Kalilösung auf reines bei 129° siedendes Aethylenbromid gewonnen und in möglichst wasserfreiem Aether aufgefangen. Aus der Menge des angewandten Aethylenbromids berechnete sich die in 100 Gramm Aether enthaltene Menge Bromvinyl auf ungefähr 20 Gramm. Nach folgender dem Prozess möglicherweise entsprechender Formelgleichung



erforderten diese 20 Gramm Bromvinyl 29, 3 Gramm Monobrombenzol. Zu dieser in einem in Eis stehenden starkwandigen Kölbchen befindlichen Mischung wurden nach und nach 8 Gramm Natrium in kleinen dünnen Scheibchen gefügt, während das Kölbchen mit einem mit Eis und Kochsalz umgebenen, langen, aufrecht stehenden Rohr in Verbindung stand, dessen oberes Ende mit einem anderen in Quecksilber tauchenden langen Rohr zusammenhing. Da auf diese Weise keinerlei Einwirkung zu gewahren war, wurde das Kölbchen umgebende Eis entfernt und an dessen Stelle ein mit Wasser von 10—12° angefülltes Wasserbad gesetzt. Bald zeigte sich nun eine Reaction, welche sich schnell so sehr steigerte, dass nach Festbindung des Korkes auf dem Kölbchen, das vorgelegte, den Druck einer halben Atmosphäre repräsentirende Quecksilber durch heftig sich entwickelnde Gasblasen von Zeit zu Zeit in die Höhe geschleudert wurde und erst durch anhaltendes starkes Abkühlen mit einer Kältemischung die Einwirkung verlangsamt werden konnte. Das entweichende Gas zeigte die Eigenschaften unveränderten Bromvinyls neben etwas Aetherdampf, sowohl durch den Geruch als auch die blaugeränderte Flamme erkennbar.

Die in dem Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit war nach Beendigung der Reaction bräunlich gefärbt, das Natrium mit einem grauen Ueberzug bedeckt. Der Geruch zeigte nichts Characteristisches. Abdestillirt von dem festen Rückstand, krystallisirten aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit bei dem langsamen Verdunsten unter dem Recipienten der Luftpumpe schöne, perlmutterglänzende Täfelchen aus, die sich durch die Analyse und ihre sonstigen Eigenschaften als Diphenyl documentirten. Ausser diesem war in der Flüssigkeit nichts mehr nach zu weisen.

Es blieb hiernach noch übrig, zu versuchen, ob das hier ersichtlich völlig unbenutzt entwichene Bromvinyl durch Einschluss desselben Gemisches in eine zugeschmolzene Glasröhre festgehalten und zur Theilnahme an der Reaction vermocht werden könnte. Ich änderte hierbei nur die ätherische Lösung desselben in das condensirte Bromvinyl um, welches durch mehrmaliges Umdestilliren völlig rein erhalten wurde. Von diesem reinen Produkt, welches in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt wurde, wurde in mehrere Röhren je eine bestimmte Quantität, entsprechend dem obigen Verhältnisse, zu dem schon darin vorhandenen Monobrombenzol und Natrium abdestillirt, schnell zugeschmolzen und die 3 Gemische in einer Bombe, langsam die Temperatur steigernd, beziehendlich auf 60, 100 und 110° erhitzt. Nach Verlauf zweier Tage wurden die Röhren in einer Kältemischung stehend geöffnet, wobei sich ein ungeheurer Druck bemerklich machte. Das Resultat der drei Röhren war aber insofern ein verschiedenes, als das der ersten, auf nur 60° erhitzten, Röhre entströmende Gas wieder unverändertes Bromvinyl, während das der beiden andern ein mit stark leuchtender Flamme brennendes war. Der Rückstand erwies sich in allen drei Röhren als Bromnatrium und Diphenyl.

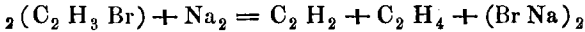
Es erschien mir daher offenbar, dass das Vinyl jeder Vereinigung mit dem Benzolrest widerstrebe und die Annahme obiger Constitution des Styrols zu den Idealen zu rechnen sei. Trotzdem mag es aber immerhin noch dahin gestellt bleiben, ob nicht vielleicht die Anwendung der Jodverbindungen der beiden Radicale bessere Resultate ergeben möchte.

Es interessirte mich indessen nun noch zu wissen, in welche Produkte das Bromvinyl in den zwei stärker erhitzten Röhren zerfallen war und versuchte ich, da mir durch die nicht vorhergesehene explosionsartige Entweichung derselben nicht genügend Material zur Verfügung stand, deren Darstellung durch Erhitzen des reinen condensirten Bromvinyls mit überschüssigem Natrium allein.

Die einzige Angabe, welche einen hier einschläglichen Vorgang berührt, ist meines Wissens in Gerhardt's Lehrbuch der organischen Chemie, Band II. S. 245 enthalten, welche besagt, dass Bromvinyl von Kalium unter Feuererscheinung angegriffen werde, während sich S. 236

desselben Bandes angegeben findet, dass Chlorvinyl von Kalium in der Kälte gar nicht angegriffen werde, beim gelinden Erhitzen damit aber in Kohle und etwas Naphthalin zerfalle.

Ehe ich das mit Natrium eingeschmolzene Bromvinyl erhitzte, liess ich es Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und als sich hierbei keine Veränderung wahrnehmen liess, erhitzte ich auf  $110^{\circ}$  während zweier Tage. Nach diesem war alle Flüssigkeit verschwunden und das Natrium zum grössten Theil zu einem weissen Pulver zerfallen ohne die geringste kohlige Beimischung. Es bestand dieses aus reinem Bromnatrium. Das Oeffnen der Röhre geschah in der Weise, dass dieselbe bis an die Spitze in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stehend, aufblasen gelassen wurde, wobei aber dennoch eine heftige Explosion die Spitze zum Theil zerschmetterte. Rasch wurde dann über den stehen gebliebenen Rest ein durch eine Klemmschraube abgeschlossener, kurzer Kautschuckschlauch gesteckt, welcher mit einem, unter einer mit Wasser gefüllten Glasglocke mündenden Gasleitungsrohr verbunden war. Bei dem Oeffnen der Klemmschraube strömte das übrig gebliebene Gas in die Glocke, unterstützt durch gelindes Erwärmen der Röhre. Die Menge Gas, welche ich so erhielt, war nicht sehr bedeutend und wurden daher noch zwei weitere Röhren in der gleichen Weise behandelt. Einen Theil des Gases benutzte ich dazu, um qualitativ auf etwaige Bestandtheile zu prüfen, als welche ich hauptsächlich Acetylen und Aethylen, vermischt mit etwas Luft vermuthete, nach folgender Gleichung den Vorgang schätzend:



Acetylen konnte ich denn auch als ziemlich viel vorhanden nachweisen, die Erkennung des Aethylens indessen schien nur noch etwas zweifelhaft. Die quantitative Analyse musste darüber entscheiden, leider aber war ich ausser Stande, dieselbe in der wünschenswerthen Weise auszuführen, da meine mittlerweile neu angenommene Stelle an der Ackerschule zu Cappeln meine Gegenwart daselbst erheischte. Die Vollendung der Arbeit ist in andere Hände gelegt und wird darüber seiner Zeit berichtet werden.

Die Arbeit wurde in dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. Carius zu Marburg ausgeführt und ergreife ich die erfreuliche Gelegenheit an dieser Stelle demselben meinen Dank für seine freundlichen Rathschläge auszusprechen.

Cappeln Pr. Schleswig, im October 1872.