

Körpers in Wasser und die Condensationsprodukte  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{20}H_{38}O_3$  sprechen — so müssen die Krystalle als ein Hydrat der polymeren Verbindung, von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$  betrachtet werden. Diese Betrachtungsweise findet ihre Bestätigung in dem Verhalten des Körpers beim Erhitzen und in seiner Entstehungsweise.

Ueber ein ähnliches krystallinisches Produkt aus der Oenanthylreihe, das ich durch Einwirkung von festem Kali auf Oenanthol bei  $0^\circ$  bekommen habe, ist von mir bereits im vorigen Jahre berichtet worden. Es scheint noch weniger beständig zu sein und geht ungewöhnlich leicht in die dem Oenanthol polymere zähe Flüssigkeit über. Beim Erhitzen giebt es wie diese letztere Oenanthol und die durch Wasserverlust erzeugten Condensationsprodukte. Demnach scheint es dem aus Valeral abstammenden krystallinischen Körper analog zu sein. Ich habe dasselbe übrigens nicht näher untersucht.

Moskau, den 3. Juli 1873.

## 267. Guido Goldschmidt: Ueber die Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol.

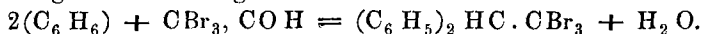
(Eingegangen am 19. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

### Diphenyltribromäthan.

Bringt man Bromal und Benzol, im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, mit etwa dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt sich das Gemenge zunächst orange-gelb und geht durch Braun in ein schmutziges Grün über. Gleichzeitig findet, besonders wenn kein Ueberschuss von Benzol angewandt wurde, welches die entstandene Verbindung in Lösung erhält, eine Ausscheidung von manchmal ziemlich grossen Krystallen statt. Die Reaction ist meistens erst nach zwei bis drei Tagen beendet, woraus es sich erklärt, dass dabei keine Wärmeentwicklung bemerkbar wird; gegen Ende derselben entweicht Bromwasserstoffsäure. Nachdem die Masse breiig geworden ist, wird sie in Wasser gegossen, der sich ausscheidende Krystallkuchen zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen Krystalle bestehen aus Nadeln oder Blättchen; zur Analyse wurden dieselben nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_3$ .	
C	40.27	40.20	—	40.09
H	2.92	2.79	—	2.62
Br	—	—	57.16	57.28

Der Körper ist also Diphenyltribromäthan und ist entstanden nach folgender Gleichung:



Das in den Mutterlaugen enthaltene gelbe Oel, welches sehr schwer zu entfernen ist, vermindert die im Uebrigen sehr gute Ausbeute.

Das Diphenylbromäthan schmilzt bei  $89^{\circ}$ ; es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, beim Erhitzen mit Kalk tritt sehr deutlich Diphenylgeruch auf. Aus Aether habe ich sehr schöne, wasserhelle, 5–6<sup>mm</sup> lange Prismen erzielt.

Hrn. Dr. Hintze, welcher mit einer ausführlichen krystallographisch-optischen Untersuchung dieser und analoger Verbindungen beschäftigt ist, verdanke ich folgende Angaben:

Krystallsystem: Monoklinisch.

Axenverhältniss: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b)  
zu Verticale (c)

$$a : b : c = 0.60708 : 1 : 0.60483$$

$$\text{Axenschiefe } (\gamma) = 100^{\circ} 31' 0$$

Flächenzeichen:  $\infty P$ ,  $\infty P \infty$ ,  $\infty P \infty$ ,  $\infty P 2$ ,  $P \infty$ ,  $2P \infty$

### Diphenyltrichloräthan.

Diese Verbindung, deren Darstellung vor Kurzem<sup>1)</sup> von Hrn. Prof. Baeyer beschrieben worden ist, zeigt in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel vollkommene Uebereinstimmung mit der eben beschriebenen Bromverbindung. Auch sie zersetzt sich beim Erhitzen und giebt, mit Kalk geglüht, den Diphenylgeruch. Messbare Krystalle konnten davon bisher nicht erhalten werden, sondern immer nur und aus den verschiedensten Lösungsmitteln ganz kleine dünne Blättchen

### Diphenyldibromäthylen.

Kocht man Diphenyltribromäthan einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler und giesst die Masse dann in Wasser, so scheiden sich darin gleich kleine, glänzende Nadeln aus, die aus Aether-Alkohol in prachtvollen, manchmal über einen Zoll langen Nadeln krystallisiren, sich aber leider nicht zur Messung eigneten. Die getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ .	
C	49.79	49.85	—	49.70
H	3.16	3.29	—	2.96
Br	—	—	46.46	47.34

<sup>1)</sup> Diese Ber. V, 1098.

Das Diphenyldibromäthylen schmilzt bei  $83^{\circ}$  und siedet, unter nur sehr geringer Zersetzung, über  $300^{\circ}$ ; genau konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden, weil hiezu das vorhandene Material nicht ausreichend war. Von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird es leicht, weniger von Benzol und Alkohol gelöst.

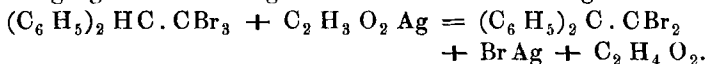
Bei der Einwirkung von vielen Körpern auf Diphenyltribromäthan bildet sich das Diphenyldibromäthylen mehr oder weniger leicht, aber es entsteht auch schon bei der trockenen Destillation des ersteren. Das ölige Destillat erstarrt nach einiger Zeit beinahe vollständig, und die Krystalle besitzen den Schmelzpunkt der auf das Äthylen zu beziehenden Verbindung.

Alkoholisches Ammoniak wirkt wie alkoholische Kalilauge auf Diphenyltribromäthan ein, wenn es mit demselben im zugeschmolzenen Robre auf  $140\text{--}150^{\circ}$  erhitzt wird.

Diphenyltribromäthan wurde mit essigsäurem Silber und etwas Eisessig in ein Rohr gesperrt und mehrere Stunden auf  $140\text{--}150^{\circ}$  erhitzt; der nach dem Oeffnen des Rohres aus der Masse durch Aether extrahirte Körper hatte den Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  und folgende Zusammensetzung, die dem Diphenyldibromäthylen zukommt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{10}Br_2$
C	49.72	49.70
H	3.26	2.96

Der Vorgang wird also ausgedrückt durch die Gleichung:



Addition von Brom zu Diphenyldibromäthylen findet nicht statt, selbst wenn man es mit demselben in Lösung von Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Robre auf  $140^{\circ}$  erhitzt.

#### Diphenyldichloräthylen.

Hr. Prof. Baeyer hat bereits mitgetheilt<sup>1)</sup> dass bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Diphenyltrichloräthan dieser Körper entstehe; er entsteht daraus auch bei der trockenen Destillation.

Diphenyldichloräthylen ist, beinahe ohne Zersetzung, destillirbar; es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol. Aus heissem Alkohol schießt es in, bis über einen Zoll langen, flachen Prismen, aus kalter, nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung in sehr schön ausgebildeten kurzen Säulen an. Aus einer Lösung von Aether-Alkohol wird es in Gestalt sehr langer Nadeln erhalten. Diese drei Krystalltypen zeigen identische dem monoklinischen Systeme angehörende Formen; die näheren Angaben über die Krystallgestalt sollen später mitgetheilt werden.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 223.

Jodkalium mit einer alkoholischen Lösung von Diphenyltrichloräthan, acht Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht, hatte nicht eingewirkt; nach dem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohre war Salzsäure ausgetreten, während der Alkohol vollständig zu Aether umgewandelt war.

Da Berthelot gefunden hat, dass Jodkalium<sup>1)</sup> selbst bei  $360^{\circ}$  den Alkohol unverändert lässt, Bromäthyl<sup>2)</sup> aber eine verhältnissmässig sehr grosse Menge ätherificirt, so ist in diesem Falle die Aetherbildung dem bei dem Versuche entstehenden Jodäthyl zuzuschreiben.

Cyankalium hat beim Kochen mit Diphenyltrichloräthan in alkoholischer Lösung auch die Bildung des Aethylens veranlasst; es entwich dabei Blausäure; da die Einwirkung eine sehr langsame ist, kann vielleicht in Fällen, wo alkoholisches Kali zu energisch einwirkt, zur Salzsäureabspaltung mit Vortheil Cyankalium angewendet werden.

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diphenyltribromäthan.

Da bei Einwirkung von Jodwasserstoff allein, wahrscheinlich in Folge zersetzender Wirkung des dabei sich ausscheidenden Jods, immer harzige Produkte entstanden, wurden die Versuche unter Zusatz von amorphem Phosphor angestellt. Nachdem 5 Gr. der Substanz mit 20 Gr. Jodwasserstoffsäure (Siedep.  $127^{\circ}$ ) und  $1\frac{1}{2}$  Gr. rothem Phosphor mehrere Stunden einer Temperatur von  $170^{\circ}$  ausgesetzt waren, zeigte sich in der Röhre ein auf der Säure schwimmendes Oel; dasselbe wurde gewaschen und durch Aether vom Phosphor getrennt. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrte ein Theil des öligen Rückstandes; die Krystalle hatten nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $80^{\circ}$ . Einige später aus dem Oele noch abgeschiedene, schön ausgebildete Krystalle hatten genau denselben Schmelzpunkt und wurden von Dr. Hintze krystallographisch bestimmt:

Krystallsystem: Monoklinisch.

Axenverhältniss: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b)  
zu Verticale (c).

$$a : b : c = 1.2221 : 1 : 0.42465.$$

$$\text{Axenschiefe } (\gamma) = 105^{\circ} 21' 40.$$

Flächenzeichen:  $\infty P$ ,  $\infty P \infty$ ,  $P \infty$

1) Jahresbericht 1852, 560.

2) Dasselbst 1854, 558.

Leider war das Präparat nur zu einer Verbrennung ausreichend, in Folge welcher ich, besonders wegen der so nahe liegenden Schmelzpunkte, es unentschieden lassen muss, ob dasselbe Diphenyldibromäthan oder Diphenyldibromäthylen ist, obwohl die gefundenen Zahlen der procentischen Zusammensetzung des Ersteren näher stehen. Uebrigens hoffe ich noch messbare Krystalle von Diphenyldibromäthylen zu erzielen, deren Bestimmung zeigen wird, welche von den beiden Verbindungen hier vorliegt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2$	für $O_{14}H_{10}Br_2$ .
C	49.20	49.41	49.70
H	3.91	3.53	2.96

Bei einem unter übrigens gleichen Umständen angestellten Versuche wurde 7—8 Stunden auf  $210^{\circ}$  erhitzt und nur jenes flüssige Reduktionsprodukt erhalten; eine Analyse desselben gab Zahlen, welche in der Mitte liegen, zwischen den für die Formeln  $C_{14}H_{11}Br$  und  $C_{14}H_{14}$  berechneten, und es kann also wohl als Gemenge dieser beiden Verbindungen betrachtet werden, die aber wegen der geringen Menge des Materials nicht getrennt werden konnten. Das Gemenge fing bei  $260^{\circ}$  zu sieden an; das Destillat wurde theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst in Kältemischungen nicht vollständig fest.

#### Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenyltribromäthan.

In der Hoffnung, auf bequemere Art zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, als durch noch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre, wurde eine alkoholische Lösung von Diphenyltribromäthan während 3—4 Wochen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen. Die vom Quecksilber hierauf entfernte Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Aether geschüttelt und vom ätherischen Auszug, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, der Aether abgezogen. Das zurückbleibende Oel ging, wiederholt aus kleinen Kölbchen destillirt, jedesmal beinahe constant bei  $267^{\circ}$  als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in Kältemischungen nicht fest wurde. Da die Substanz nach einer Analyse noch etwas Brom enthielt, wurde sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Natrium digerirt, wobei sich braune Tröpfchen am Boden des Gefässes absetzten. Die destillirte Flüssigkeit gab jetzt nach dem Verbrennen mit Kalk auf Zusatz von Silberlösung nur eine ganz schwache Trübung von Bromsilber.

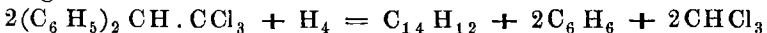
Ich habe, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Diphenyltrichloräthan sich ganz ähnlich gegen Natriumamalgam verhält, von dem es nur etwas langsamer angegriffen wird, als die entsprechende Bromverbindung, diesen Versuch mit demselben, als viel leichter in

grösseren Mengen zugänglich, wiederholt; auch das Diphenyldichloräthylen habe ich der Behandlung mit Natriumamalgam unterzogen und hoffe bald über den Erfolg dieser Versuche und über die Eigenschaften der dabei entstehenden Verbindungen Näheres mittheilen zu können.

#### Einwirkung von Zinkstaub auf Diphenyltrichloräthan.

Eine an einem Ende geschlossene Verbrennungsröhre, die mit einem Gemenge von Diphenyltrichloräthan, dem eine Schichte reinen Zinkstaubes vorlag, gefüllt war, wurde zur Rothgluth erhitzt. Es destillirte in dem vorderen Theil der Röhre eine sehr schnell erstarrende Flüssigkeit, während sich in der Vorlage einige flüssig bleibende Tropfen ansammelten, die zugleich nach Benzol und Diphenyl rochen, aber zur Untersuchung nicht hinreichend waren. Das krystallinische Produkt schied sich aus heissem Alkohol in schönen grossen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei  $120^{\circ}$  lag. Der Körper verbindet sich direct mit Brom zu einer bei  $235^{\circ}$  schmelzenden, aus ätherischer Lösung sich in kleinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidenden Verbindung. Diese Eigenschaften, sowie das übereinstimmende Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Lösungsmittel, ferner eine Analyse, die zur Formel  $C_{14}H_{12}$  führte, lassen keinen Zweifel darüber, dass der Kohlenwasserstoff identisch mit Stilben sei.

Wie die Reaction verläuft, wird sich wohl feststellen lassen, nachdem die dabei auftretenden Nebenprodukte untersucht worden sind. Möglich ist, dass aus zwei Molekülen Diphenyltrichloräthan sich diejenigen Kohlenstoffatome, an welche die Phenylgruppen gebunden gedacht werden müssen, mit je einem Phenyl und einem H zu Stilben vereinigen, während die beiden anderen Phenylgruppen Benzol oder Diphenyl bilden würden. Die Gruppe  $CCl_3$  würde dann zunächst Chloroform geben, so dass die Reaction vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Bei der grossen Leichtigkeit aber, mit welcher diese Verbindung Salzsäure abspaltet, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das gebildete Diphenyläthylen erst, vielleicht in Folge der hohen Temperatur, in das isomere Stilben übergeht. Ich werde durch weitere Versuche festzustellen suchen, welche der beiden Annahmen dem Vorgange wirklich entspricht.

Vielleicht gelingt es durch Anwendung dieser Reaction auf dem Diphenyltrichloräthan ähnlich constituirte Körper eine Reihe von Kohlenwasserstoffen darzustellen, denen die Constitution des Stilbens zu Grunde läge.

Strassburg, Juli 1873.