

Chemisches Centralblatt. No. 45, 46.
 Deutsche Industriezeitung. No. 46, 47.
 Journal für praktische Chemie. Bd. IX, No. 15, 16; Bd. VIII, No. 10.
Archives des sciences phys. et nat. Genève. No. 202 (Octbr).
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 10.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 40.
Revue scientifique. No. 20, 21.
Journal of the Chemical society. November.

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 214. Heft 2.
Comptes rendus. No. 18, 19.

Mittheilungen.

448. Victor Meyer: Ueber die isomeren Dibrombenzole.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor mehreren Jahren haben Stüber und ich ¹⁾ nachgewiesen, dass drei Modificationen des Dibrombenzols existiren, das feste (Para-) Dibrombenzol und zwei flüssige, von denen eines 1869 von Riese ²⁾, das andere 1871 von uns erhalten war. Von diesen drei Körpern hat das feste, bei 89° schmelzende, so charakteristische Eigenschaften, dass eine Verwechslung desselben mit einem seiner Isomeren undenkbar ist. Die beiden flüssigen dagegen sind einander so ähnlich, dass sie nur schwierig zu unterscheiden sind. Als Unterschiede hoben wir hervor, dass das von Stüber und mir erhaltene bei — 28° nicht erstarrt, sich in rauchender Salpetersäure erst beim Erwärmen löst und dabei ein sogleich festes, bei dreimaligem Umkrystallisiren constant bei 60—61° schmelzendes Mononitroderivat liefert, während das Riese'sche in der Kälte erstarrte, sich in rauchender Salpetersäure unter starker spontaner Erhitzung löste und neben einem öligen ein ebenfalls ganz constant (an demselben Thermometer) bei 58° schmelzendes Nitroderivat lieferte. Trotz der sehr geringen Differenz im Schmelzpunkte der Nitroderivate konnten wir uns, da dieselbe durchaus constant blieb, bestimmt für die Verschiedenheit der beiden Substanzen aussprechen.

Da Stüber und ich von dem Riese'schen Dibrombenzol, welches sich beim Bromiren des Benzols neben dem festen in kleiner Menge bildet, nur geringe Mengen zur Disposition hatten, so war mir daran gelegen, die Versuche im grösseren Maassstabe zu wiederholen. Ich verschaffte mir daher aus den chemischen Fabriken der HH. Marquardt in Bonn und Kahlbaum in Berlin, welche festes Dibrombenzol fabriziren, die dort als Nebenprodukt gewonnenen flüssigen

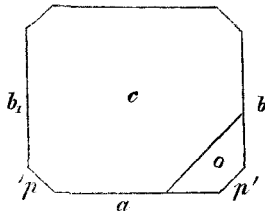
¹⁾ Diese Berichte V, S. 52. Annalen 165, 179.

²⁾ Dissertation, Zürich. Annalen 164, 178.

Produkte, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. Wurster untersuchte, und aus welchen wir nach dem Verfahren von Riese eine erhebliche Menge des flüssigen Dibrombenzols isolirten. Wir hatten hierbei Gelegenheit, über das Verhalten dieses Körpers in niederer Temperatur eine bemerkenswerthe Beobachtung zu machen. Riese giebt an, dass sein Dibrombenzol in der Kälte erstarre und bei -1° schmelze. Wir fanden nun, dass das Produkt immer nur theilweise erstarrte, und als wir das Ausgeschiedene, welches sich beim Stehen in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur wieder vollständig verflüssigte, auf einem Bunsen'schen Saugfilter, das (vermittelst eines Doppeltrichters) von einer starken Kältemischung umgeben und mit einer solchen bedeckt war, abfiltrirten, konnten wir uns leicht überzeugen, dass der feste Bestandtheil gewöhnliches Paradibrombenzol sei; nach dem Absaugen der Mutterlauge blieb es nun auch in der Wärme fest. Indem wir das Filtrat so oft (6—8 Mal) in der gleichen Weise behandelten, bis sich nichts Festes mehr daraus abscheiden liess, erhielten wir daraus einerseits ziemlich viel festes Dibrombenzols, andererseits eine beträchtliche Quantität des Riese'schen flüssigen Dibrombenzols, welches nun aber in einer Kältemischung aus Chlorcalcium und Eis nicht mehr erstarrte. Ohne Zweifel enthielt auch das Produkt Riese's, welcher nur kleine Mengen davon besass, und welcher die obige Operation der Entfernung des festen Dibrombenzols nur einmal und ohne Eisfilter ausführte, noch Paradibrombenzol und verdankte diesem die Eigenschaft, in der Kälte zu erstarren. Auffallend ist es übrigens, dass Körner (*Gazetta chimica* 1874, 337), welcher neuerdings das Riese'sche Dibrombenzol ebenfalls dargestellt hat, den Schmelzpunkt desselben auch zu -1° angiebt, während das, wie oben beschrieben, gereinigte Produkt unter keinen Umständen zum Erstarren gebracht werden konnte, selbst wenn man in der Kältemischung von Chlorcalcium und Eis mit einem scharfen Glasstabe die Innenwand des dasselbe enthaltenden Gefässes kratzte. Körner's Angabe verdient um so mehr Beachtung, als er sein Dibrombenzol als von absolut constantem Siedepunkte und überhaupt als einen Körper beschreibt, welcher alle Kriterien vollständiger Reinheit besitzt. Wie die Verschiedenheit unserer Beobachtungen sich erklärt, vermag ich durchaus nicht zu entscheiden. Ich kann natürlich nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass nicht irgend eine geringe Verunreinigung unser Produkt am Erstarren verhinderte; ebensowenig aber scheint mir die Annahme absolut ausgeschlossen, dass Körner's Produkt festes Dibrombenzol enthalten habe; denn er bereitete es aus Orthoderivaten, die in kleiner Menge bei der Darstellung von Paraderivaten als Nebenprodukte entstehen, und die daher sehr wohl etwas Paraverbindungen enthalten können, welche dann schliesslich zur Bildung von Paradibrombenzol führen müssen.

Die so geringen Unterschiede der beiden flüssigen Dibrombenzole, sowie unsere Beobachtung ¹⁾, dass eine der Verschiedenheiten (die Fähigkeit des Riese'schen, in der Kälte zu erstarren) bei der Reinigung im grösseren Maassstabe verschwand, scheint bei Manchen den Verdacht erregt zu haben, die beiden flüssigen Dibrombenzole seien nicht isomer, sondern identisch ²⁾. Um nun diese Frage definitiv zu erledigen, war es mir sehr wünschenswerth, die krystallographischen Eigenschaften der beiden Nitroderivate, die sich vom Riese'schen und von dem von Stüber und mir erhaltenen Dibrombenzol ableiten, kennen zu lernen, da hierdurch die Frage nach Identität oder Isomerie unzweideutig beantwortet werden konnte, während die grosse Aehnlichkeit derselben und die geringe Differenz im Schmelzpunkte eine absolut sichere Unterscheidung auf anderem Wege sehr schwierig machen. Durch langsames Krystallisiren gelang es mir, beide Nitroprodukte in schönen, nach allen Seiten regelmässig ausgebildeten, lichtgelben Krystallen von mehreren Millimetern Länge zu erhalten: Hr. Prof. P. Groth in Strassburg hatte auf meine Bitte die Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen und machte mir über das Resultat seiner, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bode wig ausgeführten Messungen folgende Mittheilungen, durch welche die totale Verschiedenheit der beiden Nitrodibrombenzole mit Sicherheit festgestellt ist:

1) Nitrodibrombenzol von Meyer und Stüber
(Schmelzp. 60—61⁰).



„Krystallsystem: triklinisch.

Axenverhältniss (Brachydiag.: Makrodiag.: Vertikale):

$$a : b : c = 0,8870 : 1 : 1,6960.$$

Winkel der drei Axenebenen:

$$A = 66^{\circ} 32', \quad B = 97^{\circ} 12', \quad C = 89^{\circ} 1'.$$

Winkel der Axen ($b : c$, $a : c$, $a : b$):

$$\alpha = 66^{\circ} 28', \quad \beta = 97^{\circ} 25', \quad \gamma = 92^{\circ} 4'.$$

Die Krystalle sind vierseitige, fast rechtwinklige, kleine Prismen,

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 1492.

²⁾ Vgl. Fittig, Org. Chem. 1874, S. 283.

in der Figur auf eine senkrecht zur Vertikalen stehende Ebene projectirt dargestellt, gebildet vorherrschend von den Flächen $a = \infty P \infty$, $b = \infty P \infty$, an den Enden von $c = oP$. Sehr schmal treten noch auf $'p = \infty$, $'P$, $p' = \infty P'$, und selten $o = P'$, Letzteres wegen seiner Kleinheit nur ganz ungefähr zu messen.

Die Kantenwinkel sind:

	Berechnet.	Beobachtet.
$a : b =$	—	* $90^{\circ} 59'$
$a : 'p =$	$136^{\circ} 44'$	136 30
$b_1 : 'p =$	—	* 134 15
$a : p' =$	135 33	135 43
$b : p' =$	133 42	133 18
$a : c =$	—	* 97 12
$b : c =$	—	* 66 32
$o : a =$	—	* 130 57
$o : b =$	101 19	101 23 appr.
$o : c =$	132 0	130 13 -

Keine Spaltbarkeit.

Die optische Untersuchung zeigte, dass die Polarisationsrichtungen auf allen vertikalen Flächen geneigt gegen die Axe c stehen.“

2) Nitrodibrombenzol von Riese (Schmelzp. 58°).

„Krystallsystem: monoklinisch.

Tafelförmige, hellgelbe Krystalle, gebildet von $c = oP$, $p = \infty P$ und ganz untergeordnet $a = \infty P \infty$. Da keine Pyramiden oder Domenflächen vorhanden waren, konnte das Verhältniss der verticalen Axe zu den beiden andern nicht bestimmt werden.

Die matten Flächen gestatteten nur approximative Messungen, welche ergaben:

$$\begin{aligned} p : p & \text{ vorn } 59^{\circ} 0' \\ c : a & - 101 29 \\ c : p & - 95 15 \text{ (ber. } 95^{\circ} 38'). \end{aligned}$$

Spaltbar nach $\infty P \infty$ vollkommen, nach $\infty P \infty$ deutlich. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene; durch eine Spaltungsplatte nach a sind beide Axen, einen scheinbaren Winkel von c. 80° bildend, sichtbar.“

Die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole, welche Stüber und ich von Anfang an behauptet haben, ist somit in unzweifelhafter Weise festgestellt ¹⁾.

Zürich, November 1874.

¹⁾ Die in dieser Mittheilung gebrauchten Ortsbezeichnungen „Ortho“, „Meta“ und „Para“ sind im Sinne des Fittig'schen Vorschlages (Zeitschr. f. Chem. 1871 S. 587) gebraucht.