

in lebhaft glänzenden Schuppen anschoss und die reine Bariumverbindung der Chlornaphtalinsulfinsäure, $(C_{10}H_6Cl.SO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, war. Wasserfreie Verbindung gefd. 23.16, ber. 23.30 pCt. Barium; lufttrocknes Salz gefd. 4.38, ber. 4.40 pCt. Wasser. Von Alkohol wird diese Verbindung fast gar nicht gelöst.

Noch will ich erwähnen, dass aus den alkoholischen Mutterlaugen der rohen öligen Chlornaphtalinsulfinsäure in geringer Menge weisse, glänzende Schüppchen anschossen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und durch die Analyse als eine Naphtalinsulfinsäure erkannt worden sind.

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	62.55	62.38	62.50
Wasserstoff	4.15	4.16	4.16

Nach ihren Eigenschaften ist die hier erwähnte Substanz sicher α Naphtalinsulfinsäure. Wie schon erwähnt, war nur sehr wenig von dieser Säure entstanden und ist wohl ihr Auftreten spurweiser Feuchtigkeit im angewandten obschon scheinbar ganz trocknen Aether zuzuschreiben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

399. Emil Gessner¹⁾: Ueber die erschöpfende Einwirkung des Broms auf einige aromatische Körper.

(Eingegangen am 6. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Halogene verhalten sich bekanntlich bei ihrer Einwirkung auf Körper der Fettreihe sowie der aromatischen Reihe stufenweise analog, und zwar nimmt das Chlor bezüglich der chemischen Energie die erste, das Brom eine mittlere, das Jod die letzte Stelle ein. Dabei nähert sich nach den vorliegenden Angaben das Brom entschieden mehr dem Chlor als dem Jod; wir kennen z. B. ein Perchlornaphtalin und ein Pentabromnaphtalin, dagegen lässt sich aus Jod und Naphtalin kaum ein einziges Substitutionsprodukt erhalten.

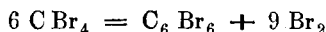
Es sind nun in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium zahlreiche organische Substanzen in erschöpfender Weise chlorirt worden und haben sich dabei einfache Reactionsverhältnisse ergeben, indem schliesslich immer wieder dieselben drei bis vier Chlorkohlenstoffe, bez. Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchlormethan und Perchloräthan, erhalten wurden. Unter solchen Verhältnissen hatte es ein

¹⁾ Herr Gessner weilt leider nicht mehr unter den Lebenden. Der hoffnungsvolle junge, erst einundzwanzigjährige Mann, ebenfalls Mitglied unserer Gesellschaft, erlag nach wenigen Tagen einem heftigen Typhus. Von befreundeter Seite her ist für demnächst eine kurze Lebensskizze in Aussicht gestellt worden. Merz.

besonderes Interesse zu wissen, wie weit die chemische Energie des Broms derjenigen des Chlors gleichkommt.

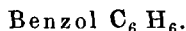
Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz die erschöpfende d. h. bei möglichst hoher Temperatur durchgeführte Bromirung verschiedener Körper aus der aromatischen Reihe übernommen. Natürlich liess sich nicht hoffen, durch Brom so durchgreifende Reactionen zu erzielen wie sie das Chlor liefert, indessen ist es mir gelungen, wenigstens einige Spaltungen zu erlangen.

Bei diesen Spaltungen aromatischer Körper durch Brom ist zu berücksichtigen, dass das Perbrommethan, nach den Beobachtungen von Wahl, gegen 300° , wenn auch nur langsam, Brom abstösst und in Perbrombenzol¹⁾ übergeht. (Die Zwischenstufen bei dieser Reaction, nämlich das Perbromäthan und Perbrommäthylen, verschwinden unter den erwähnten Verhältnissen rasch und sind in der Regel nur schwer zu fassen.)



Kann also bei einer Spaltung, welche Perbrommethan liefern sollte, dasselbe nicht bemerkt werden, so erklärt sich seine Abwesenheit durch die eben angeführte secundäre Reaction.

Zuerst habe ich einer durchgreifenden Bromirung unterzogen das



Das höchste bis jetzt dargestellte Bromsubstitutionsprodukt des Benzols ist das Pentabrombenzol, welches Kekulé²⁾ durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom erhielt; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 260° .

Ich habe nun versucht, das Hexabrombenzol unter Zuzuziehung sehr hoher Temperaturen direct aus Benzol und jodhaltigem Brom zu erlangen. Zu diesem Zwecke liess ich das jodhaltige Brom tropfenweise in gekühltes Benzol fallen; es erfolgte eine sehr heftige Bromwasserstoffentwicklung und war schon nach kurzer Zeit eine krystallinische Masse — wahrscheinlich von Bi- und Tribrombenzol — entstanden. Diese Masse wurde nun in nicht zu grossen Partien mit überschüssigem Brom eingeschmolzen und vorerst so lange auf 80 bis 100° erhitzt, bis beim Oeffnen des Rohrs nur noch wenig Bromwasserstoff entwich. Ich steigerte hierauf die Temperatur von 50 zu 50° , indem ich dieselbe Temperatur so lange einhielt, bis sich ein nur noch

¹⁾ Denselben Körper hat nun Hr. Wahl bei Verfolgung der früher erwähnten Versuche (Diese Berichte IX, S. 1045) auch durch energisches Bromiren des Hexyljodids (aus Mannit) erhalten. Er entsteht aus diesem Jodür neben Kohle und Perbrommethan schon gegen 200° . Der Benzolkern scheint sich hier noch früher zu bilden wie bei der von Hrn. Krafft S. 1085, beschriebenen Chlorirung des Hexyljodürs.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 172.

schwacher Druck zeigte, derart erreichte ich schliesslich 350—400°; nach 20—30stündigem Erhitzen auf diese Temperatur hatte alle Bromwasserstoffentwicklung aufgehört. Es zeigten sich schon von 150° an im Robr nadlige Krystalle, zuletzt bildete die ganze Masse einen strahligen Complex von zolllangen Nadeln. Das so erlangte Endprodukt wurde nun mit wässriger Natronlauge extrahirt, um alles freie Brom und Jod wegzunehmen, dann aus siedendem Toluol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Die ersten Analysen schienen darzuthun, dass der erhaltene Körper ein Gemisch von Penta- und Perbrombenzol sei; sein Schmelzpunkt lag übrigens oberhalb 300°. Ich habe unter solchen Umständen meine Substanz zu wiederholten Malen zusammen mit Bromdämpfen durch eine glühende Röhre getrieben, und nun wieder analysirt. Vier sorgfältig ausgeführte Analysen ergaben folgende Zahlen:

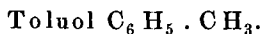
Kohlenstoff 14.68 14.22 14.21 14.06 pCt.

Theoretisch verlangt das Perbrombenzol 13.04, das Pentabrombenzol 15.22 pCt. Kohlenstoff. Da der analysirte Körper ganz frei von Wasserstoff war, so liess sich vermuthen, dass die Abweichungen im Kohlenstoffgehalt vom Perbrombenzol durch einen geringen Chlorgehalt des angewandten käuflichen Broms veranlasst worden seien; auch konnte ein solcher in der That nachgewiesen werden. Ich reinigte nun das Brom durch wiederholtes tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, dann durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Theile, und es gelang mir nun in der That mit solchem Brom, dann Jod und Benzol, allerdings erst nach circa 150stündigem Erhitzen in der schon früher beschriebenen Weise, einen Körper zu erhalten, dessen Analysen reines Perbrombenzol ergaben.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	13.50	13.46	13.04
Brom	86.82	—	86.95.

Das Perbrombenzol ist in den Eigenschaften dem Perchlorbenzol sehr ähnlich, indessen schmilzt es viel höher bez. noch nicht bei 310°, verbrennt dagegen um Vieles leichter. Bei Luftabschluss erträgt das Perbrombenzol eine mittlere Glühhitze, ohne verändert zu werden. Es löst sich mässig in siedendem Benzol, Toluol, leichter in siedendem Anilin und Terpentinöl, dagegen schwieriger in kochendem Ligoïn, Eisessig und Chloroform, und krystallisirt aus allen Lösungen in schönen, weissen Nadeln; am schönsten in langen, glänzenden Nadeln erhält man es aus einer gesättigten, heissen Chloroformlösung. Von Alkohol und Aether wird das Perbrombenzol so gut wie nicht gelöst. Das Perbrombenzol sublimirt relativ leicht in prachtvollen, meistens federbartähnlich gereihten und mitunter zolllangen Nadeln.

Ein anderer Körper, den ich erschöpfend bromirte, war das



Eine Perchlorverbindung dieses Körpers ist noch nicht bekannt, dagegen erhielten Beilstein und Kuhlberg¹⁾ bei hoher Temperatur aus Toluol mit fünffach Chlorantimon Perchlorbenzol. Von gebromten Toluolen scheinen bis jetzt nicht höhere als die Biderivate bekannt zu sein.

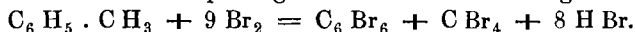
Um zu höheren Bromsubstitutionsprodukten des Toluols zu gelangen, wurde das vorerst in der Kälte mit Brom behandelte Toluol genau ebenso weiter bromirt, wie vorhin beim Benzol geschildert worden ist. Nach ungefähr 50stündiger Einwirkung hatte ich eine Temperatur von 350° erreicht, welche ich noch weitere 20 Stunden lang einhielt, bis endlich alle Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte.

Um 250° herum bestand die Reaktionsmasse aus quadratischen Blättchen, welche bei noch höherer Temperatur in Nadeln übergingen. Verkohlung war nicht zu bemerken. — Die endlich erhaltene Substanz wurde zur Beseitigung des überschüssigen Broms und Jods mit Natronlauge ausgezogen und dann mit Wasser der Destillation unterworfen, wobei indessen nur wenig krystallinische Substanz überging. Diese Substanz bildete Blättchen, zeigte den Geruch sowie den Schmelzpunkt 89° des Perbrommethans und gab auch die charakteristische Isocyanürreaction, so dass an der Identität mit Perbrommethan nicht zu zweifeln ist. Da Perbrommethan vorlag, so musste auch Perbrombenzol entstanden sein; in der That bestand die ganze bei der vorerwähnten Destillation zurückgebliebene Masse aus diesem Körper.

Das Perbrombenzol wurde aus Toluol umkrystallisirt, mit Alkohol ausgewaschen, schliesslich sublimirt und derart völlig rein erhalten, wie dies die folgenden Kohlenstoffbestimmungen zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	12.89	13.23	13.04

Die erschöpfende Bromirung des Toluols führt also zu einem analogen Resultate wie die erschöpfende Chlorirung; als Ausdruck der durch sie veranlassten Spaltung haben wir die Gleichung:



Wahrscheinlich war übrigens der grössere Theil des Perbrommethans schon in Perbrombenzol übergegangen, denn die Ausbeute am Methankörper war nur gering. Das aus Toluol erlangte Perbrombenzol gleicht durchaus dem direct gewonnenen Produkt. Die Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse sind genau dieselben.

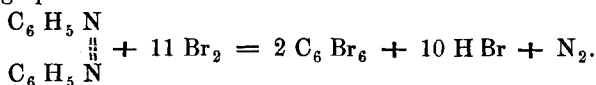
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 309.

Verhältnissmässig leicht lieferte Perbrombenzol das

Azobenzol ($C_6 H_5$)₂ N₂.

Das mit Brom versetzte Azobenzol erwärmte sich, wie schon Werigo¹⁾ es beschreibt, ohne dass zunächst Bromwasserstoff entwich; nach einiger Zeit jedoch, besonders auf Zusatz von etwas Jod, trat heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Ich konnte nun gleich eine Temperatur von 100° anwenden. Die Reaktionsmasse erstarrte beim Erkalten und bildete durchgängig feine Nadeln; ich erhöhte die Temperatur verhältnissmässig rasch; nach 300° trat partielle Verkohlung ein; als auf 350° erhitzt worden war, konnten an sonst freien Theilen im Innern der Röhre feine, dem Perbrombenzol ähnliche Nadeln gesehen werden. Es bedarf nur etwa 45 Stunden zur vollständigen Bromirung, d. h. um so weit zu gelangen, dass sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelte.

Die Reaktionsmasse wurde natürlich mit Natronlauge behandelt, ferner mit Wasser der Destillation unterworfen; ich erhielt jedoch nicht die geringste Menge an übergegangener Substanz. Der Rückstand enthielt ausser Kohle nur Perbrombenzol, somit war aller Stickstoff abgespalten worden.



Das aus Toluol und Chloroform umkrystallisirte Rohprodukt hatte durchaus alle Eigenschaften des normalen Perbrombenzols. Im Weiteren ergab eine Verbrennung den durch die Formel $C_6 Br_6$ beanspruchten Gehalt an Kohlenstoff:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	13.32	13.04.

Ein Körper, dessen Bromderivate schon vielfach untersucht worden sind, ist das

Phenol $C_6 H_5 \cdot O H$.

Man kennt sowohl das Perchlor- wie Perbromphenol; das letztere wurde durch Erhitzen von Tribromphenol mit überschüssigem Brom auf 220° dargestellt.

Ich habe nun das Verhalten des Phenols zu jodhaltigem Brom bei noch höheren Temperaturen untersucht. Es wurde Phenol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem, dann mit jodhaltigem Brom behandelt; hierbei entstand schliesslich eine breiige Masse, welche ich unter Verschluss mit überschüssigem Brom zuerst auf blos 50—70° erhitzt habe. Der Druck beim Oeffnen der Röhre war ein sehr gros-

¹⁾ Ebendas. 135, 175.

ser; erst nachdem ich die erwähnte Temperatur 20—25 Stunden lang unter zeitweisem Oeffnen der Röhre beibehalten hatte, steigerte ich sie um weitere 50°; schon bei 100° bestand die ganze Masse nur aus Nadeln, die sich zu atlasglänzenden Büscheln gruppiert hatten; bei 300° angelangt, trat gelinde Verkohlung ein und schliesslich war bei 350° und sogar darüber kein Bromwasserstoff mehr zu bemerken. Das Reactionsprodukt wurde nun mit Natronlauge geschüttelt und erwärmt, welche indessen ausser Brom und Jod nichts aufnahm. Ich habe hierauf die rückständige violettbraune Masse mit Toluol ausgekocht; sie ging bis auf etwas Kohle vollständig in Lösung. Die Lösung lieferte beim Eindampfen schöne Nadeln, welche sublimirt ganz dem Perbrombenzol glichen und sich durch die Analyse auch als solches erwiesen.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	13.35	13.04.

Das Phenol war also bei der hohen Temperatur durch das Brom unter Bildung von Perbrombenzol und unter Ausscheidung von Sauerstoff zersetzt worden. Wie ein besonderer Versuch zeigte, entweicht der Sauerstoff als Kohlendioxyd; lässt man die Gase aus dem Reactionsrohr durch Barytwasser gehen, so fällt in reichlicher Menge Bariumcarbonat heraus. Die Kohlendioxydbildung erfolgt, wie es scheint, gleichzeitig mit der um 300° stattfindenden wenn auch nur sehr limitirten Kohlenbildung.

Naphtalin $C_{10}H_8$.

Man kennt das Perchlornaphtalin, dagegen ist das bis jetzt dargestellte höchste Bromderivat des Naphtalins bloss ein Pentabromderivat, welches Glaser ¹⁾ durch Erhitzen von Bibromnaphtalin mit Brom auf 150° erhalten hat.

Es war anzunehmen, dass bei noch höherer Temperatur auch ein noch höheres Naphtalinbromderivat, vielleicht die Perbromverbindung, entstehen würde. Ich ging von rohem Bibromnaphtalin aus. Es wurde dieses im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Brom und etwas Jod zunächst ungefähr 30 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Druck beim zeitweisen Oeffnen der Röhre war stets sehr stark; nachdem derselbe endlich nachgelassen hatte, erhitzte ich auf 150°, wo die Pentabromverbindung entstehen soll, und stieg dann langsam bis zu 350°. Die Reactionsmasse bestand fortwährend aus ziemlich langen Nadeln; Verkohlung war nicht wahrzunehmen. In summa mögen wohl an 100 Stunden aufgewandt worden sein, um schliesslich so weit zu gelangen, dass sich beim Oeffnen der Röhre kein Druck mehr zeigte. — Nachdem das überschüssige Brom und Jod durch Natronlauge entfernt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 44.

worden war, krystallisirte ich die rückständige, nadlige, krystallinische Masse aus Chloroform um und analysirte eine sublimirte Probe.

Die Analysen zeigten, dass das Endprodukt kein Perbromkörper, sondern nur ein Hexabromnaphtalin, $C_{10}H_2Br_6$, sei.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	20.05	19.71	19.93
Wasserstoff	0.42	0.38	0.33
Brom	80.02	—	79.74.

Das Resultat eines angestellten quantitativen Versuches sprach ebenfalls für ein Hexabromnaphtalin.

0.556 Gr. Dibromnaphtalin lieferten nämlich bei erschöpfender Bromirung 1.1825 Grm. Hexabromnaphtalin; theoretisch verlangt 1.1703 Grm.

Das Hexabromnaphtalin ist äusserlich dem Perbrombenzol sehr ähnlich; es löst sich in heissem Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin, wenn auch nicht leicht, auf, ist dagegen in Alkohol und Aether nicht löslich; es krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Die bei der Sublimation erhaltenen Nadeln unterscheiden sich von denen des Perbrombenzols dadurch, dass sie verfilzt und nicht wie diese federfahnenartig aneinandergereiht sind. Das Hexabromnaphtalin schmilzt bei $245-246^{\circ}$, erstarrt wieder zwischen 195 und 200° und ist unverändert flüchtig.

Zuletzt habe ich noch das

Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$

bromirt, für welches schon verschiedene Bromderivate bekannt sind.

Vor allem hat Gnehm ¹⁾ durch Behandlung von Diphenylamin in Eisessiglösung mit Brom neben einander ein Tri-, Tetra- und Hexabromdiphenylamin dargestellt. Das Tetrabromdiphenylamin war übrigens schon früher von A. W. Hofmann ²⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine alkoholische Lösung von Diphenylamin erhalten worden. Zur Gewinnung dieser Körper bedurfte es keiner hohen Temperatur daher war auch anzunehmen, dass sich unter dem Einflusse einer Temperatur von 350° noch viel höhere Bromderivate des Diphenylamins bilden würden.

Ich behandelte Diphenylamin zuerst in der Kälte mit Brom; die Reaction ist eine sehr heftige, es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, die flüssige Masse schäumt und spritzt auf. Nach einiger Zeit wird die Einwirkung auch bei weiterem Zusatz von Brom ruhiger; das bis dahin gebildete Produkt bleibt im überschüssigen Brom gelöst. Nun erhitzte ich die flüssige Masse unter Zugabe von Jod im geschlos-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 925.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 160.

senen Rohre auf 100° ; wurde sie nach mehrstündiger Einwirkung sich selbst überlassen, so erstarrte sie nach einiger Zeit zu krystallinischen, drusenartigen Gebilden; diese verschwanden jedoch schon bei 150 bis 200° , indem nun wohlausgebildete Prismen entstanden. Bei 240 bis 250° bestand die ganze Masse aus schönen, farblosen, ziemlich grossen doch kurzen Prismen, die erst bei 350° weniger gut ausgebildeten Formen wichen; diese letzteren lieferten selbst beim mehrtägigen Erhitzen mit Brom keinen Bromwasserstoff mehr. Die als Endprodukt zu erachtende Substanz wurde mit Natronlauge in der Wärme behandelt und aus Chloroform zweimal umkrystallisirt.

Ich erhielt in dieser Weise weisse, feine Nadeln, deren Analyse das Vorliegen eines Dekabromdiphenylamins $C_{12}HBr_{10}N$, wahrscheinlich $(C_6Br_5)_2NH$, ergab.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	15.16	15.02
Brom	83.60	83.42.

Das Vorhandensein von Stickstoff wurde durch die Berlinerblau-reaction dargethan.

Das, wie vorhin erwähnt, erhaltene Dekabromdiphenylamin schmilzt noch nicht bei 310° , es löst sich nur wenig, sogar in siedendem Benzol, Toluol oder Chloroform, und ist in Alkohol und Aether so gut wie ganz unlöslich.

Die prismatischen Krystalle, welche bei der Bromirung des Diphenylamins um 250° entstanden waren, stellten allem Anscheine nach eine einheitliche Substanz dar. Ich habe sie auf die früher erwähnte Weise wieder dargestellt; sie wurden vom anhängenden Brom und Jod durch Natronlauge befreit, umkrystallisirt und dann analysirt.

Die Analyse führte zur Formel eines Octobromdiphenylamins $C_{12}H_3Br_8N$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	18.15	17.98
Wasserstoff	0.45	0.38
Brom	79.72	79.90.

Das Octobromdiphenylamin schmilzt bei $302-305^{\circ}$; es löst sich, wenn auch mehr wie die Dekaverbindung, so doch nicht gerade reichlich in Benzol, Toluol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln es in kleinen farblosen Prismen anschießt. Das Dekasowie das Octobromdiphenylamin sind ziemlich schwer verbrennbar.

Die erschöpfende Bromirung anderer aromatischer Verbindungen dürfte wohl noch manche interessanten Resultate ergeben; ich muss indessen weitere Versuche in dieser Richtung anderen Chemikern überlassen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.