

Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen, dieselbe führte zu einer Säure von der Formel: $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$	I.	II.
C	38.87	38.69	38.82 pCt.
H	3.60	3.53	3.63 »

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine schön blutrothe Färbung, Eisenchlorid eine Gelbfärbung und schwefelsaures Kupfer giebt nach längerem Stehen einen blauen krystallinischen Niederschlag.

Die Resultate der Elementaranalysen entsprechen einer Pyridintricarbonsäure mit 2 Molekülen Krystallwasser; obgleich alle 6 möglichen Pyridintricarbonsäuren bekannt sind, ist es uns doch nicht gelungen, die neue Säure mit einer von diesen sicher zu identificiren. In ihrem ganzen Verhalten zeigt sie grosse Uebereinstimmung mit der Carbodinicotinsäure (α - β - β' -Stellung der Carboxylgruppen), welche von Jul. Weber¹⁾ beschrieben ist. Diese Säure soll bei 323^o schmelzen, mit 1½ Molekülen Wasser krystallisiren und in kaltem Wasser schwer löslich sein. Die oben erwähnten Unterschiede zwischen unserer und der Weber'schen Säure gestatten vorläufig noch nicht, eine Identität dieser Säuren anzunehmen. In späteren Arbeiten werden wir Gelegenheit nehmen, in dieser Hinsicht Aufklärung zu schaffen.

139. Eug. Bamberger und W. Lodter: Zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Substanzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 2. März.)

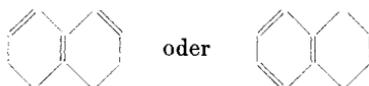
Es fehlt an Methoden, um den chemischen Ort additioneller Wasserstoffatome in aromatischen Substanzen zu ermitteln; wer sich z. B. vor die Frage gestellt sieht, welche Kohlenstoffatome von den beim Hydriren des Naphtalins eintretenden Wasserstoffatomen aufgesucht werden, wird um ein Mittel verlegen sein, dieses Problem auf experimentellem Wege zu lösen.

Der Eine von uns hat diesen Mangel gelegentlich seiner Untersuchungen über hydrirte Basen empfunden. Nachdem festgestellt worden war, dass die beiden Naphtylamine unter geeignet gewählten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 11.

Bedingungen vier Atome Wasserstoff aufnehmen¹⁾, stand man der Frage gegenüber: treten die letzteren in beide Benzolkerne des Naphthalinmoleküls ein, oder ist einer von ihnen — als der allein hydrirte — bevorzugt? mit andern Worten: gehören die entstandenen Hydrobasen der Klasse der partiell hydrirten oder derjenigen der erschöpfend hydrirten Substanzen an?

Die nachfolgenden Resultate — als nothwendige Vorarbeit den Untersuchungen über hydrirte Basen vorausgehend — sind die Frucht von Bemühungen, die oben berührte Frage, ob in den Hydronaphtylaminen ein gemischt secundär-tertiärer oder aber ein secundärer und ein tertiärer Ring



enthalten ist, auf möglichst allgemein gültigem und daher zuverlässigem Wege zu entscheiden.

Dass sich partiell und vollständig hydrirte Körper durch ihr Verhalten gegen Brom unterscheiden, ist durchaus nicht neu; wir erinnern nur an die Beobachtungen, welche erst vor kurzem von v. Baeyer²⁾ über die an die ungesättigten Körper der Fettreihe erinnernde Bromadditionsfähigkeit der Tetrahydroterephthalsäure und der Hydrophthalsäure gemacht sind, Beobachtungen, denen sich das ähnliche Verhalten der Terpene, des Nicotins und mancher anderer partiell hydrirter Körper an die Seite stellen liesse.

So wichtig aber diese Reactionsercheinungen sind, so stehen sie doch bisher zu vereinzelt, um zur Diagnose partiell hydrirter Körper verwendet werden zu dürfen; die Beziehungen zwischen Hydrirungsstufe und Bromaddition mussten erst auf das breite Fundament eines umfassenderen Beobachtungsmaterials, welches womöglich in dieser Richtung noch nicht untersuchte Gebiete zu berühren hatte, gestellt werden, ehe sie zur Entscheidung der Constitutionsfrage hydrirter Basen herangezogen werden durften³⁾.

Wir haben unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise den partiell hydrirten, hochmolecularen Kohlenwasserstoffen zugewendet, einmal, weil sie durch die kürzlich mitgetheilte Methode ein mühelos zugängliches und daher verlockendes Material geworden sind, dann aber, weil sie — abgesehen von den Terpenen — in Bezug auf ihr Verhalten gegen Brom bisher nicht geprüft zu sein scheinen. Es kam

¹⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1807, 1810.

³⁾ Letztere Frage kann — wie ich demnächst zeigen werde — auch auf dem Wege der Oxydation eindeutig gelöst werden. Bamberger.

hinzu, dass gerade diese Gruppe nach der Vermuthung G. Kraemer's¹⁾ unter den Kohlenwasserstoffen des Erdöls vertreten zu sein scheint und die Form der Bromadditionsproducte — welche zum grossen Theil durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind — ist vielleicht diejenige, welche es am ehesten gestattet, sie aus dem Gewirr verwandter Substanzen des Petroleums herauszuarbeiten.

Die von uns der Einwirkung des Broms ausgesetzten Substanzen waren die folgenden:

Naphtalindihydrür, Acenaphtentetrahydrür, Diphenyldihydrür, Bromdiphenyldihydrür, Diphenyltetrahydrür, Retentetrahydrür, Phenanthrentetrahydrür, Cantharsäure, Isonicotin und Dimethylpiperidëin.

Die Methode der Bromirung war in allen Fällen die gleiche; die Substanz wurde in Chloroform gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, tropfenweise versetzt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit in der Kältemischung gestanden hatte, liess man Chloroform und eventuell im Ueberschuss vorhandenes Brom abdunsten und isolirte das Reactionsproduct in nachher zu beschreibender Weise. Bei einem Theil der genannten Substanzen mussten wir uns, da für quantitative Versuche nicht genügende Materialmengen zur Verfügung standen, mit einer qualitativen Prüfung begnügen, welche jedoch — wie wir ausdrücklich betonen — die Bromadditionsfähigkeit mit voller Sicherheit zu entscheiden gestattet.

Es hat sich ergeben, dass die oben angeführten Körper schon bei 0° in Chloroformlösung momentan Brom absorbiren unter Erzeugung von Additionsproducten, welche sämmtlich dadurch charakterisirt sind, dass sie das aufgenommene Brom mit der grössten Leichtigkeit beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Form von Bromwasserstoffsäure wieder entlassen.

Fügt man der Reihe der von uns geprüften Körper noch die in gleicher Richtung schon früher untersuchten hinzu: nämlich Tetrahydroterephthalsäure, Dihydroptalsäure, Nicotin und endlich die Körper aus der Gruppe der Terpene und Campher, so ist die Anzahl der gleichartig reagirenden Substanzen stattlich genug, um die Aufnahmefähigkeit für Brom unter Bildung von Additionsproducten im Allgemeinen als eine Eigenschaft partiell hydrirter aromatischer Substanzen zu betrachten.

Um das auf die Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse zu prüfen, wird man einfach in der Weise zu verfahren haben, dass man eine Probe des fraglichen Products in Chloroform löst und mit einer stark verdünnten Lösung von Brom in Chloroform unter Kühlung versetzt; verschwindet die Farbe des Halogens und scheidet der in absolutem Alkohol gelöste und zur Entfernung anhaftenden Broms zuvor mit schwefliger Säure behandelte Verdunstungsrückstand beim Erwärmen

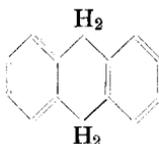
¹⁾ Diese Berichte XX, 607.

mit alkoholischem Kali Kaliumbromid ab, so ist damit die geprüfte Substanz zwar nicht mit Sicherheit als partiell hydrirte erkannt — denn auch andere zeigen bisweilen das nämliche Verhalten — wohl aber macht das Ausbleiben der fraglichen Reaction die Zugehörigkeit zu jener Gruppe sehr unwahrscheinlich ¹⁾.

Ist die betreffende Substanz nicht in Chloroform löslich, so ist das Verfahren natürlich in geeigneter Weise zu modificiren ²⁾.

Da der obige Satz vorzugsweise aus partiell hydrirten Kohlenwasserstoffen abgeleitet ist, so gilt er auch vorzugsweis für diese Körperklasse.

So ergibt z. B. die mit negativem Resultat ausgeführte Prüfung beim Anthracendihydrür, dass seine additionellen Wasserstoffatome dem mittleren Benzolring angehören, seine Constitution also durch das Schema



wiederzugeben ist.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass die Erscheinungen der Bromaddition häufig von gleichzeitig stattfindenden Substitutionprocessen begleitet werden, die indess in den von uns beobachteten Fällen — so besonders bei den Hydrüren des Diphenyls — quantitativ erheblich gegen jene zurücktreten, gleichwohl aber auch bei sorgfältigster Ueberwachung nicht verhindert werden können; man findet daher oft einen Theil des zugeführten Broms in dem Reactionsproduct in einer durch alkoholisches Kali nicht angreifbaren Form wieder.

Da aber diese accessorischen Substitutionsvorgänge die Erkenntniss der Additionsfähigkeit nicht beeinträchtigen, so ist der Werth der beschriebenen Reaction als diagnostisches Mittel durch sie nicht gefährdet.

¹⁾ Nach den Resultaten, welche die Oxydationsversuche des vierfach hydrirten α - und β -Naphthylamins ergeben haben, scheinen die molecularen Festigkeitsverhältnisse durch den Process der Wasserstoffaddition derart geändert zu werden, dass man ganz andere Oxydationsproducte fixiren kann, wie bei der Anwendung der wasserstoffärmeren Muttersubstanzen. Ich gedenke daher auch die hydrirten Kohlenwasserstoffe auf ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien zu prüfen. Bamberger.

²⁾ Hervorzuheben ist, dass die Bromadditionsfähigkeit bei partiell hydrirten Säuren zuweilen von der Form abhängig ist, in welcher sie der Einwirkung des Halogens ausgesetzt werden; so nimmt — nach freundlicher Privatmittheilung des Hrn. Prof. v. Baeyer — Dihydroterephthalsäure selbst kein Brom auf, wohl aber ihr Aether und ihr Chlorid.

Naphtalindihydrürdibromid, C₁₀H₁₀Br₂.

Das Verhalten des hydrirten Naphtalins gegen Brom ist schon früher von uns¹⁾ bei anderer Gelegenheit beschrieben worden. Es nimmt schon unter 0° ein Molekül auf unter Bildung des in prachtvollen Prismen vom Schmelzpunkt 73.5° krystallisirenden Dihydronaphtalindibromids, welches durch alkoholisches Kali — ohne dass man zu erwärmen braucht — glatt in Naphtalin und Bromwasserstoff gespalten wird. — Experimentelles Detail und analytische Belege findet man an der bezeichneten Stelle.

Dihydroacenaphtendibromid, C₁₂H₁₂.Br₂.

Tetrahydroacenaphten, ein erst kürzlich von uns dargestellter Kohlenwasserstoff²⁾, absorbiert Brom nicht minder leicht wie das zweifach hydrirte Naphtalin. Man lässt unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und Kochsalz 4.5 g Brom (1 Molekül) zu 5 g (1 Molekül) desselben — beide sind in Chloroform gelöst — hinzutropfen; die Farbe des Broms verschwindet augenblicklich; die Flüssigkeit nimmt Anfangs eine rosenrothe Färbung an, um zum Schluss hellgelb zu werden. Während der ganzen Operation entweicht reichlich Bromwasserstoff.

In dem Maasse, als das Chloroform verdunstet, scheiden sich rosettenförmig angeordnete Krystallnadeln ab, welche aus dem Oel, in welchem sie eingebettet sind, herausgenommen und durch poröses Porzellan gereinigt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Benzol nehmen sie den constanten Schmelzpunkt 138° an. Sie werden in glasglänzenden dicken Tafeln oder kurzen, stark lichtbrechenden Prismen erhalten, welche sehr schwierig in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in Benzol, Aether und Chloroform — schon in der Kälte — löslich sind.

Die Analyse führte zur Formel C₁₂H₁₂Br₂:

0.2555 g lieferten 0.304 Bromsilber entsprechend 0.1294 g Brom.
3.2642 g lieferten 0.3127 Bromsilber entsprechend 0.1330 g Brom.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₂ H ₁₂ Br ₂	I.	II.
Br	50.63	50.64	50.34 pCt.

Hr. Prof. Groth hatte die Güte, die Krystallform des Dihydroacenaphtendibromids in seinem Institut bestimmen zu lassen. Hr. H. Mayer theilte uns über die von ihm ausgeführten Messungen folgendes mit:

Dihydroacenaphtendibromid.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.9996 : 1 : 1.0837.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1705, 3075.

²⁾ Diese Berichte XX, 3077.

Beobachtete Formen: (001) oP, (101) $\bar{P}\infty$, (011) $\check{P}\infty$, (110) ∞P untergeordnet und oft fehlend. Der Habitus der Krystalle ist derjenige quadratischer Tafeln mit herrschender Basis; die Randflächen (101) (011) weichen nur um 1' von den Winkeln einer tetragonalen Pyramide ab.

	Beobachtet	Berechnet
(001) (101) =	*47° 19'	—
(001) (011) =	*47° 18'	—
(011) (101) =	62° 37'	62° 37 $\frac{1}{2}$ '
(110) ($\bar{1}\bar{1}0$) =	89° 54' approx.	89° 59'

Optische Axenebene \parallel (100); durch (001) ist die stumpfe Mittel-
linie sichtbar.

Dass das Einwirkungsproduct von Brom auf Tetrahydroacenaphten wirklich die in der Formel $C_{12}H_{12}Br_2$ gegebene Zusammensetzung besitzt, geht nicht sowohl aus den Resultaten der Analyse, welche sich allenfalls auch mit einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Product vereinigen liessen, als vielmehr aus der Spaltung des Körpers hervor. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt er glatt in Acenaphten und Bromwasserstoff entsprechend der Gleichung:



Das gebildete Acenaphten scheidet sich aus der vom Bromkalium abfiltrirten Flüssigkeit nach hinreichendem Abdestilliren des Lösungsmittels in kleinen weissen Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 94—95° zeigen. Systematische Untersuchung der nachfolgenden Krystallanschüsse zeigte, dass das Acenaphten neben der Bromwasserstoffsäure das einzige Product der Reaction ist.

Die Bildung des schön krystallisirenden Bromids $C_{12}H_{12}Br_2$, welches jetzt als Dihydroacenaphtendibromid bezeichnet werden darf, erfolgt also im Sinne folgender Zeichen:



und erklärt sehr einfach die schon bei Beginn des Bromzusatzes bemerkbare Entwicklung von Bromwasserstoff.

Gebromtes Acenaphten, $C_{12}H_9Br$.

Der Process der Bromaufnahme unter gleichzeitigem Verlust der Hälfte des additionellen Wasserstoffs ist indess nicht der einzige, welcher sich bei der Einwirkung von Brom auf vierfach hydrirtes Acenaphten abspielt. Schon oben wurde bemerkt, dass die Krystallnadeln des Dihydroacenaphtendibromids in einem Oel eingebettet sind. Dasselbe — zu reichlich gebildet, um vernachlässigt werden zu dürfen — dunstet über Schwefelsäure noch erhebliche Mengen Brom-

wasserstoff ab. Um ihm alles additionell eingeführte Brom zu entziehen, kochte man es mit alkoholischem Kali einige Zeit am Rückflusskühler; dann wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugegeben, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat der Aetherrückstand — ein gelbes Oel — fractionirt. Es geht nahezu vollständig zwischen 302 und 307° (710 mm) als zähflüssiges, schwach gelbes Liquidum über, welches sich bromhaltig erwies. Die Analyse ergab:

0.3506 g lieferten 0.27 g Bromsilber, entsprechend 0.1149 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_9Br$	Gefunden
Br 34.3	32.8 pCt.

Es ist also sicher, dass neben der oben nachgewiesenen Addition ein Theil des Broms substituierend eingetreten ist, — wie es scheint, unter Bildung eines Monobromacenaphtens, dessen etwas zu niedrig gefundener Bromgehalt auf geringe — nach Obigem zu erwartende — Beimengungen von Acenaphten und seinem Tetrahydroderivat zurückzuführen sein dürfte.

Tetrahydrodiphenyldibromid, $C_{12}H_{10}$, 4H, 2Br.

Tetrahydrodiphenyl ¹⁾ absorbirt Brom unter den beim Hydroacenaphten angegebenen Bedingungen mit grosser Begierde. Man wendete auf 7.5 g des Kohlenwasserstoffs 8 g Brom an, — Mengen, welche im Verhältniss der Moleculargewichte stehen. Die braune Farbe verschwindet anfangs sofort, zum Schluss etwas langsamer und unter schwacher Bromwasserstoffbildung, — ein Zeichen, dass auch hier die Erscheinung der Addition durch gleichzeitige Substitutionsvorgänge getrübt wird (s. unten). Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das rückständige Oel in Aether aufgenommen, mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen, getrocknet und durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure vom Aether befreit. Es stellt ein gelbes, in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leicht lösliches Liquidum dar, welches auch nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte keine Neigung zum Erstarren verrieth. Da eine Reinigung auf dem Wege der Destillation ausgeschlossen ist, — es spaltet schon bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff ab, — so wurde es direct analysirt:

0.4275 g gaben 0.5116 g Silberbrom, entsprechend 0.2177 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_{14}Br_2$	Gefunden
Br 50.3	50.92 pCt.

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3077.

Dihydrodiphenyl, C₁₂H₁₂.

10 g Tetrahydrodiphenyldibromid wurden in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Kali erhitzt und nach beendigter Einwirkung ein Dampfstrom durch die mit Bromkalium reichlich durchsetzte Flüssigkeit gesendet, welcher den gebildeten Kohlenwasserstoff in schwach gelblichen Oeltropfen fortführt. Das zuerst übergehende, alkoholhaltige und daher klare Destillat wurde bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbad verdunstet, das rückständige Oel mit den später übergehenden, wässrigen Antheilen vereinigt und dem gesammten Destillat der suspendirte Kohlenwasserstoff mit Aether entzogen. Bei einem Destillationsversuch zeigte sich, dass neben öligem Dihydrodiphenyl auch etwas festes Diphenyl gebildet war, — deshalb, weil dem der Zersetzung mit alkoholischem Kali unterworfenen Tetrahydrodiphenyldibromid geringe Mengen gebromten Products (s. oben) beigemischt waren, deren Bildung sich durch die angedeutete Bromwasserstoffentwicklung erklärt und welche bei der Zersetzung mit Kali Veranlassung zur Entstehung des Diphenyls geben.

Das flüssige Dihydrodiphenyl, welches auch wie der um zwei Wasserstoffatome reichere Körper diphenylartig riecht, siedet bei etwa 247—249° und lässt sich vom starren Diphenyl auch durch die dem letzteren fehlende Fähigkeit der Bromaddition unterscheiden.

Dihydrodiphenyldibromid, C₁₂H₁₂Br₂.

Das als Rückstand der ätherischen Lösung hinterbleibende Dihydrodiphenyl wurde sofort weiter bromirt; es nimmt das Halogen in Chloroformlösung augenblicklich auf, ohne dass hier störende Substitutionsvorgänge bemerkbar wären.

Das Dihydrodiphenyldibromid, ein gelbes, schon bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff aushauchendes Oel, das keine Neigung zum Erstarren zeigte, wurde mit alkoholischem Kali zerlegt und die Bruchstücke in früher angegebener Weise isolirt. Man erhält so als Product der Dampfdestillation ein farbloses Oel, welches noch die geringe Menge gebromten Dihydrodiphenyls enthält, welche (s. oben) auch dem Dihydrodiphenyl beigemischt waren und aus diesem Grunde nicht fest wird. Man kann die letzteren aber leicht durch kurzes Sieden in Diphenyl und Bromwasserstoff zerlegen; destillirt man daher — nachdem dies geschehen — so geht das ganze Product der Zerlegung mit Kali als farbloses, bei 254° siedendes, sofort zu weissen Blättern reinen Diphenyls vom Schmelzpunkt 70° erstarrendes Oel über. Die Zersetzung des Dihydrodiphenyldibromids entspricht also folgender Gleichung:



Monobromtetrahydrodiphenyldibromid, C₁₂H₉Br, 4H, 2Br.

Die Einwirkung des Broms auf Tetrahydrodiphenyl ist mit der Aufnahme zweier Atome nicht erschöpft; die folgenden treten aber nicht additionell, sondern substituierend ein; daher verbleibt dem Molekül ein Theil des absorbirten Halogens in einer durch alkoholisches Kali nicht eliminirbaren Form.

4.5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in früher angegebener Weise mit 9 g Brom behandelt; während der Operation findet reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, welches beim Verreiben mit etwas Aether reichliche Mengen weisser Krystallnadeln absetzt, die sich bei längerem Stehen so erheblich vermehren, dass sie zum Schluss nur mit geringen Mengen Oel durchtränkt sind. Nach dem Absaugen auf Porzellan werden sie mit kaltem Aether gewaschen und aus kochendem mit Benzol versetztem Alkohol umkrystallisirt. Sie schiessen in prachtvoll glasglänzenden, stark lichtbrechenden Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 134° an, welche in Alkohol sehr schwer, schwierig auch in Aether, leichter in Chloroform und heissem Benzol löslich sind. Die Analyse ergab die Formel C₁₂H₁₃Br₃.

0.3875 g gaben 0.5462 g AgBr.

Ber. für C ₁₂ H ₁₃ Br ₃	Gefunden
Br 60.4	59.98 pCt.

Die im Institut des Hrn. Prof. Groth ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6998 : 1 : 0.5376.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} b &= [010] \infty \check{P} \infty, & a &= [100] \infty \bar{P} \infty \\ p_1 &= [140] \infty \check{P} 4, & p_2 &= [160] \infty \check{P} 6 \\ q &= [101] \bar{P} \infty, & q &= [111] P \end{aligned}$$

	Beobachtet	Berechnet
(100) : (101)	*52° 28'	—
(101) : (111)	22° 47'	23° 5'
(111) : ($\bar{1}$ 11)	68° 15'	68° 10'
(100) : (140)	*70° 20½'	—
(100) : (160)	77° 4½'	76° 36'

Die kleinen farblosen Krystalle bilden dünne Tafeln durch Vorwalten des Brachypinakoids. Spaltbarkeit (100) vollkommen. Optische Axenebene dieselbe Fläche.

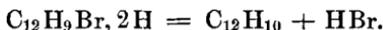
Die Krystalle zeigen die seltene Erscheinung der anormalen Dispersion.

Monobromdihydrodiphenyl, C₁₂H₉Br, 2H.

Das gebromte Tetrahydrodiphenyldibromid zersetzt sich mit alkoholischem Kali entsprechend der Gleichung:



Die Isolirung des Monobromdihydrodiphenyls ergibt sich aus dem Vorhergehenden. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel, welches durch Destillation nicht gereinigt werden kann, denn es zersetzt sich dabei vollständig in Diphenyl und Bromwasserstoff:



Bei einem Destillationsversuch entwichen Ströme von Bromwasserstoff und es destillirte bei 254° reines, vollkommen blättrig krystallinisch erstarrendes Diphenyl, welches direct den richtigen Schmelzpunkt 70° zeigte.

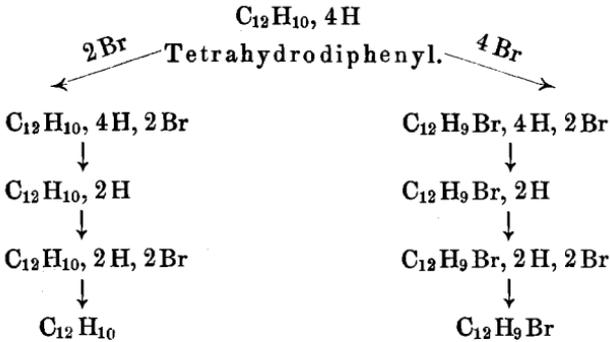
Monobromdihydrodiphenyldibromid, C₁₂H₉Br, 2H, 2Br.

Um zu zeigen, dass auch das gebromte Dihydrodiphenyl in seiner Eigenschaft als partiell hydrirter Körper der Bromaddition zugänglich ist, wurde es mit 2 Atomen des Halogens in Chloroformlösung bei 0° versetzt. Die Absorption findet auch hier momentan statt, ohne dass Entwicklung von Bromwasserstoff zu beobachten wäre; dieselbe entweicht erst nach dem Verdunsten des Chloroforms aus dem hinterbleibenden Oel. Also auch hier wird die Addition von Substitution begleitet. In Folge dessen ist auch das nach erfolgter Spaltung mit Kali als bei 282—286° siedendes, farbloses Oel erhaltene Product kein reines Monobromdiphenyl — es enthält nur 20 pCt. Brom statt statt der geforderten 34.3 — sondern ein Gemisch von ersterem mit Diphenyl.

Wir verfügten über zu wenig Material, um eine Trennung des gebromten Diphenyls von dem begleitenden Kohlenwasserstoff auch nur versuchen zu können; eine für unsere Zwecke auch unnöthige Arbeit, da es uns nur um den Nachweis zu thun war, dass das Monobromdihydrodiphenyl — als partiell hydrirte Substanz — Brom additionell aufnimmt; dieser Nachweis ist sicher erbracht.

Im Anschluss an das Vorhergehende stellen wir die aus Tetrahydrodiphenyl durch systematisch fortgesetzte Anlagerung von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff erhaltenen Producte tabellarisch

zusammen, um ihre genetischen Beziehungen klarer hervortreten zu lassen:



Obwohl nicht alle der hier angeführten Substanzen in reinem Zustande isolirt werden, lassen doch Bildung und Zersetzung über ihre Zusammensetzung und gegenseitigen Beziehungen keinen Zweifel.

Wir haben schliesslich noch einige partiell hydrirte Körper, deren Menge für quantitative Versuche zu gering war, nach der am Eingang erwähnten Methode auf ihre Bromadditionsfähigkeit geprüft und letztere auch in diesen Fällen mit Sicherheit constatiren können; Gegenstand des Versuchs waren Tetrahydrophenanthren, Tetrahydroreten¹⁾, Dimethylpiperidein²⁾, Isonicotin²⁾ und Cantharsäure.

Das Verhalten gegen Brom dürfte sich auch zur Entscheidung zwischen den Tropinformeln von Ladenburg und von Merling verwerthen lassen. Fehlende Additionsfähigkeit würde zu Ungunsten der ersteren sprechen.

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3076.

²⁾ Für Ueberlassung der betr. Substanzproben sei auch an dieser Stelle den HH. Prof. Ladenburg, Piccard und Weidel herzlich gedankt.