

## 206. F. Fittica: Ueber das zweite Monobrombenzol.

[Entgegnung.]

(Eingegangen am 6. Mai.)

Vor Kurzem hat A. Hand<sup>1)</sup> neben einem erneuten<sup>2)</sup> Versuch, die Existenz meines vierten Monobromphenols<sup>3)</sup> als unrichtig darzustellen [welchen Versuch ich durch meine erste Erwiderung<sup>4)</sup> als zurückgewiesen betrachte], es unternommen, auch die Existenz des zweiten Monobrombenzols anzugreifen. Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle eine kurze Entgegnung resp. Klarlegung der Sachlage zu bringen, obschon es mir bis jetzt durch die hochgespannten Redactionsgeschäfte (am »Jahresbericht«) nicht möglich war, eingehender mit diesem Körper mich wieder zu beschäftigen.

Zunächst will ich bemerken, dass ich im Herbst 1887 eine Ergänzung meiner Arbeit aus dem Jahre 1886 auf der »British Association« in Manchester zum Vortrage gebracht habe, welcher betreffende Aufsatz allerdings in den »Reports of the British Association« f. 1887 nur dem Titel nach (S. 649) genannt ist, welches Schicksal sämtlichen dort deutsch vorgetragenen Abhandlungen widerfuhr. In diesem Vortrage habe ich mitgetheilt, dass man im Uebrigen nach der früher (l. c.) gegebenen Vorschrift zu verfahren habe, jedoch mit der Absicht (und Geduld resp. peinlichster Sorgfalt), dass man unter Abkühlung mit Wasser die Reactionstemperatur, bei welcher erhebliche Mengen Bromwasserstoff entweichen, bis 20° steigen und nunmehr bei dieser Temperatur langsam und stetig einwirken lässt. Man erhält dann nachweislich bei der Rectification aus dem Wasserbade (nach üblicher, vorhergehender Reinigung) weder Bromäthyl noch Benzol, sondern es destillirt die Hauptmenge, nachdem bis 60° kein Tropfen übergegangen, zwischen 68 und 70°, sodann eine kleine Portion zwischen 74 und 76°, bis endlich bei 78 oder 79° der letzte Tropfen destillirt. Die erste Fraction stellt das beschriebene Monobrombenzol-Benzol der Formel  $(C_6H_5Br)_2 \cdot C_6H_6$ , die zweite die andere Molekülverbindung  $C_6H_5Br \cdot C_6H_6$  vor. Niemals gelang es mir nun (es ist nicht zuviel gesagt, wenn ich behaupte, 30 Versuche und darüber dieser Art ausgeführt zu haben), in den Fractionen durch den Siedepunkt Bromäthyl nachweisen zu können, da stets sowohl die eine wie die andere Fraction wiederum bei 60°

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 256, 264.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 129 (1886).

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 176 (1883); New-York Acad. Ann. 3, 67 (1884) und Ann. chim. phys. [6] 4, 561 (1885).

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 2632.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 2634.

zu sieden begann, nunmehr aber bei ca.  $82^{\circ}$  (bei Anwendung des Wasserbades) aufhörte zu destilliren, 5—6 mal wiederholte Fractionirungen änderten daran nichts. Uebrigens muss erwähnt werden, dass bei der früher beschriebenen (l. c.) Bromirung unter Umständen nicht 13, sondern bis 15 g amorpher Phosphor (auf 160 g Brom mit 80 g Benzol und 50 g Alkohol) verwendet werden müssen, nämlich so viel, als davon noch absorbiert wird, damit man sicher ist, sämtliches überschüssige Brom aus der Reactionsmasse zu entfernen. Verfährt man anders, resp. nimmt man die Reactionstemperatur höher als oben angegeben, so erhält man andere Producte, unter welchen ich Bromäthyl (dem Siedepunkte nach) manchmal in grösserer Menge abscheiden konnte.

Hand gegenüber bemerke ich ausdrücklich, dass ich das neue Brombenzol nur aus den obigen, analysenreinen Molekülverbindungen (die Hand anscheinend gar nicht erhalten) zur Abscheidung brachte. — Von derjenigen der Formel  $(C_6H_5Br)_2 \cdot C_6H_6$  (Siedepunkt  $68^{\circ}$ ), welche hierzu hauptsächlich diente, gebe ich als Ergänzung zu der früher angeführten Brombestimmung noch die nachstehende (in Manchester bereits erwähnte) Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung: 0.3022 g Substanz gaben 55.59 pCt. Kohlenstoff und 4.80 pCt. Wasserstoff (Berechnet: C = 55.10 und H = 4.08 pCt.). — Aus dem Rohproducte als solchem habe ich niemals, wie ich es Anfangs versuchte, das Präparat gewinnen können. Die auf solche Art erhaltenen, um  $60^{\circ}$  siedenden Producte zeigten bei der Analyse stets die verschiedenartigsten Resultate und habe ich dieselben daher nicht weiter berücksichtigt, ferner kann ich jetzt über die Eigenschaften des neuen Brombenzols ergänzend hinzufügen, dass dasselbe allerdings, wie ich vermuthete, den Siedepunkt  $62^{\circ}$  zeigt, natürlich constant, nach wiederholter Rectification. Trotz dieses niedrigen Siedepunkts hat aber der Körper mit den aromatischen Verbindungen die Eigenschaft gemein, das Brom sehr fest gebunden zu enthalten. Mit der üblichen starken, chlorfreien Salpetersäure war es selbst bei  $200^{\circ}$  nicht möglich, sämtliches Brom darin zur Zersetzung zu bringen. Nur durch die Verbrennung mit Kalk gelang es, ein leidlich gutes analytisches Resultat zu erhalten, wie folgende Analyse beweist:

0.4800 g Substanz gaben 0.5672 g Bromsilber, entsprechend 50.29 pCt. Br (berechnet für  $C_6H_5Br : Br = 50.95$  pCt.).

Dass es sonst, zwar nicht constant, wie mein neues Brombenzol, aber für ein einziges Mal bei ähnlicher Temperatur wie dieses siedende Gemische aus Bromäthyl und Benzol giebt (gemäss den Ausführungen von Hand), bezweifle ich keineswegs.

Anschliessend an Obiges möchte ich noch mittheilen, dass ich, wenn ich genau und sorgfältig nach dem beschriebenen Verfahren arbeitete, aus dem im Destillationskolben auf dem Wasserbade ver-

bleibenden Rückstände gewöhnliches Brombenzol (Siedepunkt 155<sup>o</sup>) nicht eine Spur abzuscheiden vermochte. Dieser Rückstand, der übrigens bei einer jeden Operation nur sehr gering war, siedete vielmehr über freiem Feuer nur unter Entbindung von Bromwasserstoff, also unter Zersetzung. Destillirte ich ihn jedoch mit Wasserdampf, so erhielt ich ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches bei der Analyse Zahlen gab, die einigermaassen auf ein Dibrombenzol passten. Ob hier eins von den gewöhnlichen, oder vielleicht ein neues Dibrombenzol vorlag, habe ich bis jetzt nicht constatiren können, doch erscheint mir die Bildung dieser Verbindung bemerkenswerth. Sobald mir die angestrengte Redactionsthätigkeit es gestattet, werde ich hierin das Nöthige ergänzen.

Endlich sei es mir erlaubt, an dieser Stelle noch folgendes zu bemerken. Es ist ein alter Erfahrungssatz: »si duo faciunt idem, non est idem«. Für die Darstellung der von mir bereiteten neuen Benzolderivate ist die äusserste Vorsicht, die peinlichste Sauberkeit, die weitgehendste Geduld erforderlich. Dass ich diese Tugenden selbst besitze, kann ich natürlich auf dem Papiere und auch sonst schwerlich jemandem beweisen. Aber ich darf es doch wohl gegenüber den mannigfaltigsten, von den verschiedensten Seiten gegen mich gerichteten Angriffen einmal hervorheben, dass ich seit nunmehr über 13 Jahren, innerhalb welchen ich die ersten, gegen die Benzolhypothese verstossenden Entdeckungen machte, in Selbstcontrole und peinlichster Gewissenhaftigkeit es an nichts oder wenig habe fehlen lassen. Die Zeit wird und muss lehren, ob die in Rede stehende Hypothese, deren Genialität von niemandem mehr als von mir anerkannt worden ist und auch heute nebst derjenigen seines Urhebers, dem ich als meinem einstigen Lehrer persönlich sehr viel verdanke, nach wie vor anerkannt wird — ob diese Hypothese nicht ähnlich wie andere, verfllossene, nur ein, wenn auch an sich bedeutendes, Uebergangsstadium repräsentire. Sie lässt sich, was Fruchtbarkeit und Genialität betrifft, nur mit der Phlogistontheorie vergleichen, deren Epoche die zahlreichsten Entdeckungen, die hervorragendsten chemischen Leistungen veranlasste. Letztere Lehre erwies sich aber trotzdem als unhaltbar, sie erwies sich als ein Uebergangsstadium, wie es nun einmal eine jede wissenschaftliche Epoche ausnahmslos ist.