

624. L. Olgiati: Beiträge zur Kenntniss der Diphenylbenzole.

(Eingegangen am 12. Dezember.)

Von den drei nach der Theorie möglichen Diphenylbenzolen, $C_{18}H_{14}$, sind bisher zwei bekannt, das *p*-Diphenylbenzol und das Isodiphenylbenzol, indessen beide nur wenig untersucht.

Die Constitution des ersteren ergibt sich daraus, dass es durch Einwirkung von Natrium auf das Gemenge von *p*-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht¹⁾ und dass es bei der Oxydation *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure liefert²⁾.

Das Isodiphenylbenzol wurde zuerst von G. Schultz³⁾ unter den Producten, welche beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes Rohr entstehen, aufgefunden und später noch von P. Adam⁴⁾ erhalten, in beiden Fällen neben der *p*-Verbindung. Die Bestimmung seiner Constitution ist nicht so einfach wie bei letzterer, da bei der Oxydation Benzoësäure entsteht, was keinen Schluss auf die Stellung der Phenylgruppen am mittleren Kerne gestattet. Bei Oxydation grösserer Mengen des Kohlenwasserstoffs erhielten G. Schultz und H. Schmidt⁵⁾ neben dem Hauptproducte, Benzoësäure, noch erhebliche Mengen *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure und ausserdem noch eine geringe Menge einer Säure vom Schmp. 160° , deren Baryumsalz analysirt wurde und sie als eine Diphenylcarbonsäure erscheinen liess. Eine Säure von denselben Eigenschaften wurde später bei anderer Gelegenheit von Barth und Schreder⁶⁾ beobachtet und als *m*-Diphenylcarbonsäure erkannt. Selbst bei Annahme der vollen Identität beider war man nicht berechtigt zu schliessen, dass der fragliche Kohlenwasserstoff das *m*-Diphenylbenzol sei, denn die Säure entstand bei der Oxydation nur in sehr geringer Menge und ausserdem ist die viel reichlichere Bildung von *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure nicht ohne Weiteres erklärlich.

Es war unter Anderem wünschenswerth, dass das Verhalten der Diphenylbenzole zu Halogen untersucht werde, umsomehr als sich dabei die Aussicht auf sichere Ermittlung der Constitution des Isodiphenylbenzols eröffnete.

Darstellung und Trennung des *p*- und Isodiphenylbenzols.

Benzol wurde durch ein rothglühendes eisernes Rohr geleitet und das Rohproduct zur Trennung vom Diphenyl fractionirt.

¹⁾ Riese, Ann. d. Chem. 164, 165.

²⁾ G. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 230 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 174, 233.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. Ser. VI, Tome 15, 241.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 203, 129; diese Berichte 11, 1755.

⁶⁾ Monatshefte 3, 799; Jahresber. 1883, 1133.

Die Fraction 320—420° besteht wesentlich aus *p*- und Isodiphenylbenzol. Bei der Reindarstellung des ersteren verfuhr ich genau nach Schmidt und Schultz, für die des letzteren, welche in Folge der grösseren Löslichkeit in allen Lösungsmitteln viel umständlicher ist, bewährte sich folgendes Verfahren:

Von den alkoholischen Mutterlaugen des *p*-Diphenylbenzols wurde das Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand nach dem Erstarren gepulvert, mit wenig abgekühltem Ligroïn digerirt und von der die öligen Producte grossentheils enthaltenden Ligroïnlösung durch scharfes Absaugen getrennt. Den nach dem Abdestilliren des Ligroïns aus dem Auszuge hinterbleidenden Rückstand unterwirft man der fractionirten Destillation und fängt die Fraction 350—400° gesondert auf, aus welcher beim Stehen beträchtliche Mengen festen Kohlenwasserstoffs sich abscheiden. Die Behandlung mit Ligroïn und eventuell die fractionirte Destillation werden nochmals wiederholt. Es gelingt so nahezu alles Isodiphenylbenzol dem ursprünglichen Destillate zu entziehen.

Alles mit Ligroïn soweit gereinigte Product wird mit verdünntem warmen Alkohol ausgezogen, wobei etwas *p*-Diphenylbenzol zurückbleibt, und das beim Erkalten sich Ausscheidende einmal umkrystallisirt. Das so gewonnene Product löst man in kaltem Schwefelkohlenstoff, fügt die für eine Monobromverbindung berechnete Menge Brom hinzu, lässt 3 Tage stehen und erhitzt schliesslich noch einige Zeit am Rückflusskühler, bis die Reaction zu Ende ist. Hierbei geht, wie später gezeigt wird, der grösste Theil des Isodiphenylbenzols in ein öliges Monobromderivat über, das *p*-Diphenylbenzol bleibt unverändert. Das, vom Schwefelkohlenstoff und Brom befreite und getrocknete Oel wird in etwa der doppelten Menge warmen Ligroïns aufgelöst und die Lösung in einer Kältemischung mehrere Stunden stehen gelassen. Es tritt bald eine Krystallisation von *p*-Diphenylbenzol ein, welche rasch von der Lösung befreit wird. Dann verjagt man das Ligroïn, löst in heissem Alkohol, fügt 3 procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht ca. 2 Stunden am Rückflusskühler.

Durch Eingiessen der vollständig erkalteten Lösung in viel Wasser erhält man das Isodiphenylbenzol als rein weisse Fällung, die nach dem Umkrystallisiren constant bei 84—85° schmilzt. — Dass das nach dem beschriebenen Verfahren gewonnene Isodiphenylbenzol wirklich rein sei, dafür habe ich folgende Anhaltspunkte: Ich oxydirte einmal etwa 20 g des wie oben gereinigten Bromisodiphenylbenzols. Im Oxydationsproducte vermochte ich *p*-Diphenylcarbonsäure und Terephtalsäure, d. h. die wohl charakterisirten Oxydationsproducte des *p*-Diphenylbenzols, absolut nicht nachzuweisen. Sämmtliche Analysen von der Bromdiphenylcarbonsäure und von Derivaten derselben lieferten sofort vollkommen befriedigende Zahlen.

Schmidt und Schultz haben, wie schon Eingangs erwähnt, bei der Oxydation grösserer Mengen des Isodiphenylbenzols unter Anderem beträchtliche Mengen jener zwei Säuren erhalten. Da sie ihren Kohlenwasserstoff einfach durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Alkohol reinigten, steht es ausser Zweifel, dass dieses Resultat auf beigemengtes *p*-Diphenylbenzol zurückzuführen ist. Nach meinen Erfahrungen ist diese Methode zur Gewinnung der Hauptmasse des im Gemische enthaltenen Isodiphenylbenzols in reinem Zustande nicht anwendbar.

I. Derivate des m-Diphenylbenzols.

Brom-*m*-diphenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_5$.

Darstellung durch Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff nach dem im vorigen Kapitel angegebenen Verfahren. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels und nach Entfernung des Broms mittels Natronlauge löste ich das dickflüssige Reactionsproduct in so viel verdünntem Alkohol, dass sich beim Erkalten noch nichts ausschied. Beim langsamen Verdunsten bei niedriger Aussentemperatur setzten sich kleine weisse Nadeln neben öligen Tropfen ab. Erstere wurden zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}Br$.

Procenle: Br 25.88, C 69.90, H 4.22.

Gef. » » 26.13, » 70.36, » 3.96.

Silberglänzende, sehr weiche Nadeln, mitunter kugelig gruppirt. Schmp. 31° . Sehr leicht löslich in Ligroin und Benzol, leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in verdünntem Alkohol, dem einzigen Lösungsmittel, aus dem ich den Körper krystallisirt erhalten konnte. — Ausbeute sehr befriedigend. — Einziges Product der Bromirung; nach isomeren oder höher bromirten Derivaten habe ich vergeblich gesucht. Die Trennung von dem unveränderten Kohlenwasserstoff bereitete Schwierigkeiten, weil die Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen und im Siedepunkt ganz unerheblich sind und das Bromderivat überdies in Folge des niedrigen Schmelzpunktes nur sehr schwer zum Krystallisiren gebracht werden kann. Für den folgenden Oxydationsversuch kann auch das kohlenwasserstoffhaltige Product verwendet werden, da das Oxydationsproduct des Isodiphenylbenzols, Benzoësäure, keinerlei Complicationen veranlasst.

Brom-*m*-diphenylcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

Bromisodiphenylbenzol wird in so viel warmem Eisessig gelöst, dass sich beim Abkühlen auf 0° noch nichts ausscheidet. Dann wird eine ebenfalls abgekühlte Eisessiglösung von $1\frac{1}{2}$ mal der für Bildung einer Bromdiphenylcarbonsäure berechneten Menge Chromsäure hinzu-

gefügt und alles gut durchgemischt. Man lässt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Wenn die Lösung rein grün geworden ist, giesst man eine Probe in Wasser und versucht, ob die hierdurch entstandene ausgewaschene Fällung sich in Ammoniak leicht und vollständig auflöst. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch etwas Chromsäurelösung hinzu und erwärmt weiter. Die Vorsichtsmaassregeln haben den Zweck, weitergehende Oxydation, welche äusserst leicht eintritt, zu verhindern. Ist ein Theil des Bromderivates unangegriffen geblieben, so bereitet die Reinigung der Säure viel grössere Schwierigkeiten.

Die erkaltete Reaktionsmasse wird hierauf in viel Wasser gegossen, der Niederschlag gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt, wobei eine feinkrystallinische Fällung eintritt.

Durch Digeriren mit viel Wasser geht das Salz unter Hinterlassung brauner Schmierer in Lösung, diese wird filtrirt, angesäuert und der weisse Niederschlag nach dem Trocknen einmal aus Benzol und dann bis zum constanten Schmelzpunkt aus Alkohol krystallisirt. — Die ganze ursprüngliche Säurefällung ist einheitlich.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrO_2$.

Procente: C 56.32, H 3.26, Br 28.87.

Gef. » » 56.34, » 3.09, » 28.78.

Kleine, durchwegs gleichgeformte Blättchen von rhomboëdischem Umriss. Schmp. 242° . Sublimirbar. Aeusserst wenig löslich in kaltem und warmem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Das essigsäure Filtrat von der Fällung, die aus Bromdiphenylcarbonsäure bestand, wurde theilweise neutralisirt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Der Auszug enthielt ein Gemisch von letzterer mit einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Säure vom Schmp. 121° . Alle Eigenschaften wiesen auf Benzoëssäure hin, ebenso die

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOH$.

Procente: C 68.84, H 4.93.

Gef. » » 68.42, » 4.64.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 47.21.

Das Auftreten einer geringen Menge Benzoëssäure war erklärlich, da das angewandte Bromderivat etwas Isodiphenylbenzol enthielt.

Zur weiteren Charakterisirung der bei 242° schmelzenden Bromdiphenylcarbonsäure wurden folgende Salze und Ester dargestellt.

Baryumsalz, $(C_6 H_5 . C_6 H_3 Br . COO)_2 Ba + 7\frac{1}{2} H_2 O$.
Nadlige Fällung. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 16.53, Ba 16.38.
Gef. » » 16.63, » 16.44.

Calciumsalz, $(C_6 H_5 . C_6 H_3 Br . COO)_2 Ca + 4 H_2 O$.

Amorphe Fällung. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, daraus in langen, sehr feinen Nadeln nach längerem Stehen krystallisirend.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 10.85, Ca 6.02.
Gef. » » 11.31, » 5.75.

Silbersalz, $C_6 H_5 . C_6 H_3 Br . COO Ag$.

Amorphe Fällung, die beim Stehen krystallinisch wird. Wenig lichtempfindlich. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und aus dieser Lösung beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirbar.

Analyse: Ber. Procente: Ag 28.12.
Gef. » » 28.41.

Bleisalz: Weisse amorphe Fällung, etwas löslich in heissem Benzol und daraus krystallisirbar.

Kupfersalz: Blaugrüner, amorpher Niederschlag, in heissem Wasser nur sehr wenig löslich.

Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der das Silbersalz mit Alkyljodiden unter Bildung von Estern reagirt.

Methylester, $C_6 H_5 . C_6 H_3 Br . COO . CH_3$.

Trockenes Silbersalz wurde mit überschüssigem kaltem Methyljodid übergossen. Es trat sofort vollständige Lösung ein. Nach Verlauf einiger Secunden schied sich dann plötzlich unter starker Erwärmung Jodsilber als gelbes Pulver aus, von dem der Ester durch Ausziehen mit Aether getrennt wurde.

Dicke kurze Prismen, aus Alkohol, die sich federartig an einander legen. Schmelzpunkt 67° . Leicht löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: H 3.79, C 57.73.
Gef. » » 3.76, » 57.66.

Aethylester, $C_6 H_5 . C_6 H_3 Br . COO . C_2 H_5$.

Ebenso aus Aethyljodid und Silbersalz. Syrup. Erstarrt in einer Kältemischung zu nadligen Krystallen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Analyse: Ber. Procente: H 4.27, C 59.02.
Gef. » » 4.44, » 58.93.

Reduction der Bromdiphenylcarbonsäure.

Die Entbromung der beschriebenen Säure liess sich mittels Zinkstaub und Natronlauge leicht und glatt bewerkstelligen.

Die Säure wurde in 25procentiger Natronlauge gelöst, mit Zinkstaub versetzt und ca. 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Beim Ansäuern der verdünnten und filtrirten Lösung entstand eine weisse Fällung, die sich vollkommen einheitlich verhielt, in Alkohol viel leichter löslich war und daraus in ziemlich grossen, glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 160^o schmolz. Diese und andere Eigenschaften bewiesen, dass *m*-Diphenylcarbonsäure vorlag, ebenso die Elementaranalyse des Silbersalzes.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOAg$.

Procente: C 51.15, H 2.96, Ag 35.39.

Gef. » » 50.92, » 2.88, » 35.27.

Da nun das Bromisodiphenylbenzol als einziges Oxydationsproduct mittels Chromsäure eine Bromdiphenylcarbonsäure liefert, welche sich durch Reduction glatt in die *m*-Diphenylcarbonsäure überführen lässt, so ist es unzweifelhaft, dass das sogenannte Isodiphenylbenzol in die Metareihe gehört.

Weitere Oxydation und Nitrirung der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure.

Die Gewinnung des weiteren, einkernigen, gebromten Oxydationsproductes war für die Ermittlung der Constitution wünschenswerth. Zahlreiche diesbezügliche Versuche ergaben, dass alle Oxydationsmittel, welche die Säure überhaupt angreifen, dieselbe vollständig verbrennen¹⁾.

Wäre ein Wasserstoffatom des nicht carboxylirten Kernes durch Brom ersetzt, so hätte man bei weiterer Oxydation eine Brombenzoesäure zu erwarten. Die drei Brombenzoesäuren sind aber unter Anderem durch Oxydation von Bromderivaten des Diphenyls²⁾ resp. Toluols³⁾ mittels Chromsäure erhalten worden, werden also durch letztere nicht ohne weiteres zerstört. Es ist daher der Schluss berechtigt, dass das Bromatom in der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure am carboxylirten, im Brom-*m*-diphenylbenzol also am mittleren Kerne sitzt.

Bemerkenswerth ist ferner die grosse Beständigkeit der Brom-*m*-diphenylcarbonsäure gegen Salpetersäure. Trotz grossem Ueberschusse und andauernder Einwirkung selbst der stärksten Nitrirungs-

¹⁾ Näheres siehe Dissertation, Zürich 1893, pag. 26.

²⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 209; Schultz, Schmid, Strasser, Ann. d. Chem. 207, 353.

³⁾ Wroblewsky, Ann. d. Chem. 168, 156.

mittel konnte nur eine mehr oder weniger starke Verschmierung beobachtet werden; die Hauptmasse blieb bei allen Versuchen unverändert.

Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol, $C_6H_3Br_2 \cdot C_6H_3Br \cdot C_6H_4Br$.

Einziges Endproduct der Einwirkung flüssigen Broms auf *m*-Diphenylbenzol. — Wird der Kohlenwasserstoff in Wasser suspendirt, einige Tropfen Brom hinzugefügt und geschüttelt, so schmilzt die Masse sofort zu öligen Tropfen zusammen. Man setzt Brom im Ueberschuss zu und lässt einen Tag stehen. Dann löst man das Brom durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, wobei eine krystallinische Masse gefällt wird, welche man gut auswäscht und trocknet. Sie wird hierauf etwa $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler mit überschüssigem Brom gekocht. Nach abermaliger Entfernung des Broms löst man in heissem Eisessig, aus welcher Lösung beim Erkalten fast alles Bromderivat sich in Blättchen abscheidet, während die Verunreinigungen zurückbleiben; dann krystallisiert man aus Benzol um.

Aus Eisessig feine Blättchen, aus Benzol und Ligroin radiär, seltener büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 181° . Leicht löslich in Ligroin und besonders in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}Br_4$.

Procente: C 39.57, H 1.84, Br 58.59.

Gef. » » 39.96, » 1.86, » 58.71.

Oxydation des Tetrabrom-*m*-diphenylbenzols.

Das Bromderivat wurde in heissem Eisessig gelöst und in kleinen Portionen Chromsäure eingetragen, für Oxydation eines Benzolkernes berechnet. Nach jedem neuen Zusatz wurde gekocht, bis eine rein grüne Lösung entstanden war. Die Oxydation geht nur langsam vor sich. Ausbeute nicht befriedigend.

Die beim Verdünnen mit Wasser entstehende Fällung und die aus den Aetherauszügen des Filtrats erhaltene Substanz verhielten sich gleich, doch keineswegs einheitlich. Hingegen war das durch Reduction des Gemisches mit Zinkstaub und 25procentiger Natronlauge gewonnene Product durchaus einheitlich und erwies sich nach Eigenschaften und Analyse als Benzoësäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 46.99.

Es bestand demnach das Oxydationsproduct aus Bromsubstitutionsproducten der Benzoësäure. Es liess sich ohne grosse Schwierigkeiten in zwei Säuren scheiden. Ich versetzte die ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum, filtrirte und wusch den hierbei entstehenden Niederschlag; derselbe wurde hierauf mit viel kaltem Wasser mehrere

Stunden stehen gelassen, wobei ein beträchtlicher Theil in Lösung ging. Der ungelöste Theil wurde immer dunkler und hielt sämtliche Schmierer zurück. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurden die Baryumsalzlösungen angesäuert und ich erhielt eine rein weisse Fällung, die ein einheitliches Verhalten zeigte. Die Säure krystallisirte aus Alkohol in kleinen Blättchen, mitunter auch Nadeln, war kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heissem, und sublimirte in seidenglänzenden, moosartig verzweigten Nadeln. Schmp. 230—231°. Das Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser. Diese Eigenschaften wiesen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die von Hübner und Burghard¹⁾ beschriebene *mp*-Dibrombenzoësäure hin, was durch Analysen sich bestätigen liess.

Analyse: Ber. für $C_6H_3Br_2.COOH$.

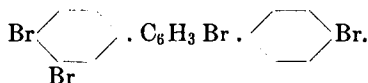
Procente: H 1.43, C 30.01.
Gef. » » 1.33, » 29.74.

Die von der ersten Fällung mit Chlorbaryum abfiltrirte Lösung wurde angesäuert; der Niederschlag, der sich als ein Gemisch erwies, wurde in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum gefällt, und dies mehrmals wiederholt, bis aus einer ziemlich concentrirten Lösung des Ammoniumsalses auf Zusatz von Chlorbaryum nichts mehr ausfiel. Die jetzt beim Ansäuern entstehende rein weisse Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt, die erste Krystallisation zeigte sich einheitlich. Die Säure schmolz bei 251°, war nur sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Alkohol, woraus sie in Blättchen odern Nadeln krystallisirte, und durch starke Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Nach diesen Eigenschaften lag *p*-Brombenzoësäure²⁾ vor, was auch durch das Verhalten der Salze bekräftigt wurde.

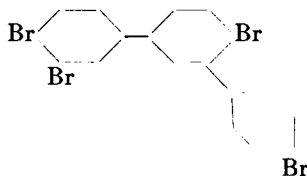
Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.COAg$.

Procente: Ag 35.05.
Gef. » » 35.28.

Aus diesen Resultaten ergibt sich die Constitution des Tetra-brom-*m*-diphenylbenzols. Sie würde dem Schema entsprechen:



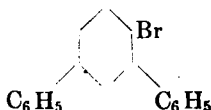
Am wahrscheinlichsten wäre wohl folgende Constitution:



¹⁾ Diese Berichte 8, 560.

²⁾ loc. cit.

Für das Monobrom-*m*-diphenylbenzol vom Schmp. 31° hatte sich aus seinem Verhalten bei der Oxydation ergeben, dass das Brom am mittleren Kerne sitzen müsse. Durch einen besonderen Versuch konnte festgestellt werden, dass der genannte Körper durch Einwirkung von überschüssigem Brom dasselbe Tetrabromderivat liefert. Es ist demnach in beiden Körpern dasselbe Wasserstoffatom des mittleren Kerns durch Brom ersetzt, so dass sich für das Brom-*m*-diphenylbenzol folgende Constitution als sehr wahrscheinlich ergibt:



II. Derivate des *p*-Diphenylbenzols.

p-Brom-*p*-diphenylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \langle \rangle Br$.

Der Kohlenwasserstoff wird zum Unterschied von der Metaverbindung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung nur spurweise angegriffen.

Setzt man *p*-Diphenylbenzol in einer zugedeckten Schale der Einwirkung von Bromdampf aus, so findet reichliche Absorption statt und es resultirt eine grünlich-graue, compacte Masse. Letztere wird zur Beförderung der Absorption von Zeit zu Zeit herausgenommen, zur Austreibung des Bromwasserstoffs auf 150° erhitzt und fein pulverisirt.

Es bildet sich hierbei als End- und zugleich stets als Hauptproduct ein Dibrom-, daneben, ca. 15—20 pCt., ein Monobromderivat. Die Trennung vom unveränderten Kohlenwasserstoff geschah durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol, worin die gebromten Producte nahezu unlöslich sind. Das Monobromderivat konnte nur durch Sublimation in reinem Zustande gewonnen werden.

Das Reactionproduct wird zwischen Uhrgläsern auf dem Sandbade unter sehr langsamer Steigerung der Temperatur erhitzt. Zuerst sublimiren grosse, glänzende, sehr dünne Blättchen von unregelmässigem Umriss. Diese werden von Zeit zu Zeit sorgfältig entfernt. Die Temperatur muss auf einer solchen Höhe erhalten werden, dass noch keine matten federartigen Krystalle — Dibrom-*p*-diphenylbenzol — im Sublimate auftreten. Die so erhaltene Fraction wurde durch nochmalige Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur und dann durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{13}Br$.

Procente: C 69.90, H 4.22, Br 25.88.

Gef. » » 69.35, » 4.38, » 26.29.

Aus Eisessig, Benzol und Alkohol glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 228°. Sehr schwer löslich in Aether, Ligroin und Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in heissem Benzol.

Durch weitere Behandlung mit Bromdampf entsteht *pp*-Dibrom-*p*-diphenylbenzol, das eben beschriebene Derivat ist also Zwischenproduct.

p-Brom-*p*-diphenylcarbonsäure.

Zur Lösung von *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol in heissem Eisessig liess ich allmählich eine Eisessiglösung der berechneten Chromsäuremenge zufließen. Die Fällung beim Verdünnen mit Wasser und der Rückstand aus dem Aetherauszuge des Filtrats waren identisch. Die Säure wurde dem Reactionsproducte durch verdünnte Natronlauge entzogen, das Baryumsalz gefällt und nach dem Abfiltriren mit Salzsäure zersetzt. Die alkoholische Lösung der Säure liess sich durch Kochen mit etwas Thierkohle leicht entfärben. Beim Erkalten setzten sich kleine Nadeln ab, welche umkrystallisirt wurden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9BrO_2$.

Procente: Br 28.87.

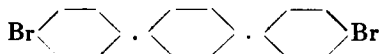
Gef. » » 28.64.

Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, etwas in heissem Wasser.

In Ammoniak löst sich die Säure in der Hitze reichlich auf. Beim Erkalten scheidet sich dann das sehr charakteristische, in Wasser schwer lösliche Ammoniumsalz in sehr dünnen Täfelchen vom Umriss eines Rhombus mit mehr oder weniger tief eingebuchteten Seiten aus. Baryum- und Silbersalz sind schwer löslich.

Die Säure liess sich durch Zinkstaub und Natronlauge zu der erwarteten *p*-Diphenylcarbonsäure reduciren.

pp-Dibrom-*p*-diphenylbenzol,



Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von flüssigem Brom oder von Bromdampf auf den Kohlenwasserstoff, in letzterem Falle neben *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol. Zur Darstellung eignet sich das letztere Verfahren.

Der unveränderte Kohlenwasserstoff wird durch Auskochen mit Alkohol entfernt. Zur Reinigung von schmierigen Substanzen wird der Rückstand, eventuell nachdem man *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol durch Sublimation grossentheils daraus entfernt hat, mit der etwa doppelten Menge Benzol erwärmt, dann von der tiefbraunen Lösung befreit und gewaschen. Hierauf kocht man ihn mit der etwa zehnfachen Menge Benzol ca. 3 Tage ununterbrochen am Rückflusskühler. Es wird so das Monobromderivat vollständig ausgezogen. Unmittel-

bar vor dem Abfiltriren verdünnt man mit viel heissem Benzol, um zu verhindern, dass sich während des Filtrirens etwas abscheide, und wäscht rasch mit heissem Benzol nach. Was sich nämlich aus einer heissen Lösung des Gemisches von viel Dibrom- und wenig Monobrom-*p*-diphenylbenzol beim Erkalten ausscheidet, ist trotz der viel grösseren Löslichkeit des letzteren stets wieder ein Gemisch beider. Ich vermochte selbst durch zehnmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol die Dibromverbindung nicht rein zu bekommen.

Die bei obiger Behandlung ungelöst gebliebene Substanz soll bei 304° scharf schmelzen. Ist dies nicht der Fall, so wiederholt man das Auskochen mit Benzol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}Br_2$.

Procente: C 55.67, H 3.10, Br 40.22.

Gef. » » 55.83, » 3.48, » 40.00.

Weisses, schweres Krystallpulver, aus Benzol; reifähnliche Krystalle, aus Petroleum (Fraction 170—250°). Dieselben Formen entstehen beim Sublimiren. Schmp. 304°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn; schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Toluol.

Oxydation des Dibrom-*p*-diphenylbenzols.

10 g werden in ca. 200 ccm Eisessig suspendirt, gekocht und allmählich unter zeitweisem Aufkochen die für die Oxydation eines Kernes berechnete Menge Chromsäure eingetragen. Das Oxydationsproduct, das in guter Ausbeute entsteht und durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann, erwies sich nach Analyse, Schmelzpunkt und andern Eigenschaften als *p*-Brombenzoësäure¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.COOH$.

Procente: C 41.80, H 2.49, Br 39.79.

Gef. » » 41.86, » 2.39, » 39.46.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br.COOAg$.

Procente: Ag 35.05.

Gef. » » 35.11.

Ueberdies konnte die Säure durch Zinkstaub und Natronlauge glatt in Benzoësäure übergeführt werden.

Ein quantitativer Oxydationsversuch ergab folgendes Resultat: Angewandte Substanz 1 g, unverändert geblieben 0.19 g, also oxydirt worden 0.81 g. Gebildete Brombenzoësäure 0.6 g.

Es folgt aus diesen Zahlen, dass das Bromderivat unter Zerstörung des mittleren Kernes und Bildung zweier Moleküle *p*-Brombenzoësäure oxydirt wird. Denn im Falle der Bildung nur eines Moleküls der letzteren hätten aus 0.81 g nicht mehr als höchstens 0.42 g Säure entstehen können.

¹⁾ Hübner, Ohli und Philipp, Ann. d. Chem. 143, 247.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich noch einige neue Derivate der *p*-Brombenzoesäure dargestellt:

Bleisalz $(C_6H_4Br \cdot COO)_2Pb + H_2O$.

Krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol, sehr schwer in heissem Wasser und daraus in glänzenden Blättchen erhaltlich. Analyse der ursprünglichen Fällung:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 2.90, Pb 33.11.
Gef. » » 2.84, » 33.43.

Cadmiumsals: krystallinische Fällung, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Kupfersalz: krystallinischer blaugrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser; aus heisser Lösung blaugrüne Blättchen.

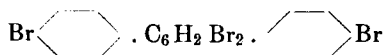
Methylester, $C_6H_4Br \cdot COO \cdot CH_3$.

Aus trockenem Silbersalz durch Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Auswaschäthers und Jodmethyls erhielt ich den Ester als schwach gelbliches Oel, das bald erstarrte und aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Proc.: C 44.66, H 3.27.
Gef. » » 44.97, » 3.25.

Blättchen von anisartigem Geruch, leicht flüchtig, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 74° .

Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol,



Dasselbe bildet sich beim Behandeln von *p*-Diphenylbenzol, *p*-Brom-*p*-diphenylbenzol und *pp*-Dibrom-*p*-Diphenylbenzol mit überschüssigem Brom. Es wurde genau wie Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol dargestellt und aus Benzol krystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{10}Br_4$.

Procente: C 39.57, H 1.84, Br 58.59.
Gef. » » 38.87, » 1.68, » 58.39.

Centimeterlange, sehr dünne Nadeln. Schmp. 245° . Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, ziemlich leicht in heissem Benzol.

Oxydation des Tetrabrom-*p*-diphenylbenzols.

Verfahren genau wie bei Tetrabrom-*m*-diphenylbenzol. Das Oxydationsproduct, das in schlechter Ausbeute entsteht, erwies sich als *p*-Brombenzoesäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_4Br \cdot COOH$.

Procente: C 41.80, H 2.49.
Gef. » » 42.07, » 2.51.

Auch hier gelang die Reduction zu Benzoësäure.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot COOAg$.

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 46.75.

Quantitativer Oxydationsversuch: Angewandte Substanz 0.97 g, unverändert geblieben 0.47 g, also oxydirt worden 0.50 g. Gebildete *p*-Brombenzoësäure 0.225 g.

Würde das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol unter Bildung nur eines Moleküls *p*-Brombenzoësäure oxydirt, so hätten aus 0.5 g bei quantitativer Reaction nur 0.184 g Säure entstehen können. Die nicht gute Ausbeute ist begreiflich angesichts der Thatsache, dass das Bromderivat sich nur sehr wenig in Eisessig löst und von der Chromsäure nur sehr schwer angegriffen wird, sodass schon vorhandenes Oxydationsproduct jedenfalls stark der Gefahr ausgesetzt ist, durch überschüssige Chromsäure verbrannt zu werden. Es geht demnach aus dem Versuche hervor, dass das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol durch Oxydation 2 Moleküle *p*-Brombenzoësäure liefert. Die zwei zuletzt eintretenden Bromatome gehen an den mittleren Kern.

Zürich, Universitätslaboratorium, Abtheilung des Hrn. Prof. Abeljanz.

625. Max Bodenstein: Kalischmelze der Stearol- und Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Liebermann.)

Nachdem durch die Arbeiten von Liebermann und Sachse¹⁾ und von Holt und Baruch²⁾ die dreifache Bindung im Molekül der Stearolsäure und durch Baruch³⁾ der Ort derselben in der Mitte des Moleküls unzweifelhaft nachgewiesen sind, war es von Interesse, neuen Einblick in eine Beobachtung von Marasse⁴⁾ zu gewinnen, welcher aus Stearolsäure durch die Kalischmelze bei mässiger Reaction unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$ und bei stärkerer Einwirkung des schmelzenden Kalis durch nochmalige Essigsäureabspaltung Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ erhalten hatte. Lässt sich auch der Schluss, den Marasse aus dieser Thatsache zog und ziehen durfte, dass im Molekül der Stearolsäure zwei Doppelbindungen vorhanden seien, schon deshalb nicht mehr aufrecht erhalten, weil heute die Unbrauchbarkeit der Kalischmelze zur Con-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2589 und 4116.

²⁾ Diese Berichte 26, 838.

³⁾ Diese Berichte 26, 1867; 27, 172.

⁴⁾ Diese Berichte 2, 359.