

7. α -Naphthyl-phenyl-jodiniumchloridquecksilberchlorid, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl, HgCl_2$, entsteht, wenn eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Jodiniumchlorids erwärmt und darauf mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt wird. Es bildet beim Auskrystallisiren rosettenartig geordnete Krystalle, die bei 145° schmelzen. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es so gut wie unlöslich. Beim Analysiren des Quecksilberdoppelsalzes wurden 31.09 statt 31.37 pCt. Quecksilber gefunden.

Freiburg i. B., den 11. Februar 1900.

111. P. Jacobson und A. Loeb: Notiz über Pentabrombenzol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im letzten Hefte dieser Zeitschrift¹⁾ theilen Hantzsch und Smythe im Laufe ihrer Untersuchungen: »Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide« mit, dass sie durch die Zersetzung der Pentabrombenzoldiazoniumsalze mit Alkohol zum Pentabrombenzol gelangt sind und für Letzteres den Schmelzpunkt etwa 100° niedriger gefunden haben, als er bisher in der Literatur angegeben ist.

Wir haben uns vor einiger Zeit gleichfalls mit den Diazoniumverbindungen des Pentabromanilins beschäftigt²⁾ und dabei dieselbe Beobachtung gemacht.

¹⁾ Diese Berichte 33, 509, 520.

²⁾ Die Veranlassung dazu gab das Studium der durch Diazotirung von hoch halogenirten *p*-Semidinen in schwefelsaurer Lösung entstehenden Diazoniumverbindungen, über welche ich kurz auf der Braunschweiger Naturforscherversammlung 1897 berichtet habe (vgl. Chem. Centralblatt 1898 II, 36). Die damals unter Vorbehalt für das Derivat des Tetrachlor-*p* Amidodiphenylamins aufgestellte Formel $Cl.C_6H_4.N(NO).C_6HCl_3.N_2.OH$ hat sich als nicht richtig erwiesen; vielmehr enthält die Verbindung ein Sauerstoffatom mehr und ist nichts anderes als das Diazoniumnitrat $Cl.C_6H_4.NH.C_6HCl_3.N_2.ONO_2$. Bietet sie demnach auch in ihrer Constitution nichts Bemerkenswerthes, so ist doch ihre sehr reichliche Entstehung bei der Diazotirung in Gegenwart eines ausserordentlich starken Ueberschusses von starker Schwefelsäure eigenthümlich. Die Eigenschaft, bei der Diazotirung in stark schwefelsaurer Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von Nitrit schwer lösliche Diazoniumnitrate von grosser Beständigkeit zu erzeugen, wurde nun auch bei anderen, hoch halogenirten Aminen — so auch beim Pentabromanilin — beobachtet. Die hierüber angestellten, bereits seit einiger Zeit abgeschlossenen Versuche werde ich bei späterer Gelegenheit mittheilen. Jacobson.

Die Darstellung des Pentabrombenzols erfolgt zweckmässig in folgender Weise. Man löst 1 Theil Pentabromanilin¹⁾ in 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure in der Wärme, trägt dann in die gleiche Menge Wasser ein und leitet in die dadurch entstandene feine Suspension unter Eiskühlung Salpetrigsäuregas ein, bis die Flüssigkeit eine gelbgrüne Färbung angenommen hat. Nunmehr giebt man 40 ccm Alkohol (auf 1 g Pentabromanilin) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung. Das Pentabrombenzol scheidet sich zum grössten Theil direct in weissen Nadeln ab; aus der Mutterlauge erhält man durch Ausfällen mit Wasser noch geringe Mengen. Ausbeute ca. 85 pCt. der Theorie.

Pentabrombenzol krystallisirt aus Eisessig oder sehr viel heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, schmilzt bei 159–160° (Hantzsch und Smythe 158°), geht mit Wasserdämpfen äusserst langsam über und ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroin, ziemlich löslich in Benzol und Chloroform.

0.2187 g Sbst.: 0.1232 g CO₂, 0.0094 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 0.3483 g AgBr (durch Glühen mit Kalk).

C₆HBr₅. Ber. C 15.23, H 0.22, Br 84.55.

Gef. » 15.36, » 0.48, » 84.59.

Hantzsch und Smythe vermuthen, dass der Schmelzpunkt des Pentabrombenzols bisher in der Literatur in Folge eines Druckfehlers um ca. 100° zu hoch angegeben ist. Dies scheint uns nach den vorliegenden Literaturangaben durchaus ausgeschlossen. Vielmehr halten wir uns auf Grund der Erfahrungen, die wir bei dem Versuch, das Pentabrombenzol nach den Angaben Kekulé's zu gewinnen, machten, zu der Annahme berechtigt, dass das Pentabrombenzol bisher überhaupt noch nicht bekannt war.

Kekulé²⁾ erhitzte Röhren, die mit 17 g Nitrobenzol und 55 g Brom beschickt waren, längere Zeit auf 250°, wusch die abgeschiedene Krystallmasse mit Alkali, zog sie dann wiederholt mit kaltem Alkohol aus und kochte darauf systematisch mit Alkohol aus; aus den siedenden Auskochungen krystallisirte reichlich Tetrabrombenzol. »Zuletzt blieb eine verhältnissmässig geringe Menge eines weissen, selbst in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers; es

¹⁾ Pentabromanilin sintert nach unseren Beobachtungen bei 254° zusammen und schmilzt bei 256–257° (261–262° corr.) unter geringer Dunkel-färbung, während Hantzsch und Smythe den Schmelzpunkt zu 225° angeben. Die Angabe 222° in Beilstein's Handbuch (3. Aufl., Bd. II, S. 317) beruht auf einem Versehen; in der Original-Abhandlung Körner's (Gazz. 4, 368, ist nur gesagt, dass die Verbindung bei 222° noch nicht schmilzt.

²⁾ Ann. d. Chem. 137, 171 (1866).

wurde aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt. Diese Substanz nun gab Kekulé bei der Analyse den Bromgehalt des Pentabrombenzols; der Schmelzpunkt der in schönen, seidenglänzenden Nadeln erhaltenen Substanz wurde nicht bestimmt, lag aber »jedenfalls höher als 240°«.

In Kekulé's Versuchsbeschreibung ist nur die Angabe der Erhitzungsdauer unbestimmt. Wir haben drei Versuche angestellt, bei denen a) 4 Stdn., b) 8 Stdn., c) 16 Stdn. erhitzt wurde: Versuch a) lieferte beim systematischen Auskochen mit Alkohol aus den mittleren Auskochungen beim Erkalten reichliche Mengen von Tetrabrombenzol (Schmp. 175'), aber nur eine äusserst geringe Menge schwer löslicher Substanz. Versuch b) und c) lieferten beträchtlichere Mengen schwer löslicher Substanz, die noch nicht bei 285° schmolz. Diese Substanz, welche ihren Eigenschaften nach mit Kekulé's Pentabrombenzol-Fraction übereinstimmte und aus Toluol in blendend weissen, langen Nadeln anschoss, erwies sich indess als Hexabrombenzol.

0.2382 g Sbst.: 0.4878 g AgBr.

C_6Br_6 . Ber. Br 86.96. Gef. Br 87.16.

Das Pentabrombenzol haben wir unter den Producten der Reaction nicht aufgefunden, obwohl der Verlauf der Versuche im Uebrigen Kekulé's Beschreibung entsprach. Auch Kekulé's »Pentabrombenzol« dürfte wohl Hexabrombenzol gewesen sein, der zu gering gefundene Bromgehalt sich durch nicht vollständige Entfernung des bei der Reaction sehr reichlich entstehenden Tetrabrombenzols oder durch nicht lange genug fortgesetztes Erhitzen bei der Halogenbestimmung nach Carius erklären.

Später ist »Pentabrombenzol« nur gelegentlich erwähnt. Bässmann¹⁾ liess 1.3.5-Tribrombenzol 8—14 Tage lang mit stark rauchender Schwefelsäure in Röhren bei gelinder Wärme liegen und erhielt in einigen Fällen ein Reactionsproduct, das beim Ein-giessen in Wasser nur wenig Sulfosäure an das Wasser abgab, aber viel Unlösliches abschied. Das unlösliche Product destillirte er und erhitzte dann das Destillat noch zur Vertreibung des flüchtigeren Theils in offenen Schalen. Die nunmehr zurückbleibende Substanz, die in Nadeln krystallisirt und erst über 240° schmilzt, gab ihm bei der Analyse mit Kalk den Bromgehalt des Pentabrombenzols. — Endlich giebt Diehl²⁾ von einem Körper, der reichlich beim Erhitzen von Alizarin mit Bromjod auf 250° entstand und gegen 260° schmolz, ganz kurz an: »Der Körper ist, wie eine Analyse bestätigte, Pentabrombenzol«.

Wir haben die Versuche von Bässmann und von Diehl zwar nicht wiederholt. Doch liegt in den Angaben der genannten Autoren

¹⁾ Ann. d. Chem. 191, 208 (1878). ²⁾ Diese Berichte 11, 191 (1878).

offenbar ebenfalls keine Gewähr dafür, dass sie nicht Präparate von Hexabrombenzol in Händen hatten, deren Bromgehalt (bezw. Schmelzpunkt) durch Beimengung von Tetrabrombenzol herabgedrückt war.

Sonach dürfte die Zersetzung des diazotirten Pentabromanilins einstweilen als die einzige bekannte Reaction anzusehen sein, welche mit Sicherheit zur Bildung des Pentabrombenzols führt.

Da bei cyclischen Verbindungen, welche stark mit elektronegativen Substituenten beladen sind, häufig durch verhältnissmässig gelinde Eingriffe der Bau des Kohlenstoffkerns eine Aenderung erfährt, haben wir geglaubt, uns besonders davon überzeugen zu sollen, dass die aus Pentabromanilin gebildete Substanz nicht nur die Zusammensetzung des Pentabrombenzols besitzt, sondern auch den unveränderten Benzolkern enthält. Wir erbrachten diesen Nachweis dadurch, dass wir sie durch die Zwischenstufe des Pentabromnitrobenzols wieder in Pentabromanilin zurückverwandeln konnten.

Pentabromnitrobenzol erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man Pentabrombenzol in heisse, rothe, rauchende Salpetersäure einträgt, die Lösung in Wasser giesst und den ausgefällten Nitrokörper aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 231—232° (corr. 234—235°) und ist in Alkohol schwer, in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Ligroin ziemlich, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich¹⁾.

0.1544 g Sbst.: 0.2821 g AgBr. — 0.3643 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 752 mm).

$C_6O_2NBr_5$. Ber. Br 77.21, N 2.71.

Gef. » 77.54, » 2.72.

Versucht man, das Pentabromnitrobenzol in Eisessig mit Zinkstaub zu reduciren, so wird schon ein grosser Theil des Broms eliminirt. Dagegen gelingt die Reduction zu Pentabromanilin, wenn man den Nitrokörper, mit überschüssigem Eisenpulver verrieben, allmählich in etwa 100 Th. heissen Eisessig einträgt, noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und dann heiss filtrirt. Die beim Erkalten sich abscheidende Substanz wurde beim Umkrystallisiren als Pentabromanilin durch den Schmelzpunkt, Zusammenschmelzen mit einer Probe Pentabromanilins und endlich durch erneute Ueberführung in Pentabrombenzol identificirt.

Dass in einer so hoch halogenirten Verbindung, wie das Pentabrombenzol sie darstellt, ein Theil des Broms — obwohl alle Brom-

¹⁾ Jackson und Bancroft (Amer. chem. Journ. 12, 292) erhielten beim Nitriren von Tetrabrombenzol, welchem eine von der Darstellung herrührende, ihrer Natur nach nicht bekannte Beimengung anhaftete, neben Tetrabromdinitrobenzol eine Substanz, für welche sie die Zusammensetzung des Pentabromnitrobenzols und den Sch mp. 248° fanden.

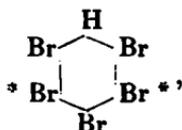
atome aromatisch gebunden sind — leicht beweglich ist, wird nicht Wunder nehmen¹⁾. In der That wird schon beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade unter Rückfluss ein grosser Theil des Broms als Bromnatrium aus dem Benzolkern herausgenommen. Es erschien uns von Interesse zu erfahren, in welchem Verhältniss dieser leicht bewegliche Theil des Broms zum Gesamtbrom steht. Bei den folgenden Versuchen suspendirten wir das Pentabrombenzol in den angegebenen Mengen alkoholischer Natriumäthylatlösung, erhitzen auf dem Wasserbade unter Benutzung von Siedestäbchen zu regelmässigem Sieden, wobei die Flüssigkeit eine rothe Färbung annimmt und das Pentabrombenzol allmählich in Lösung geht, destillirten dann den Alkohol ab, zogen den Rückstand mit heissem Wasser aus und bestimmten das im wässrigen Extract enthaltene Bromnatrium titrimetrisch nach Volhard bezw. gewichtsanalytisch.

I. 0.2076 g Sbst.; Lösung von 0.53 g Na in 53 ccm abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 50 At. Na). Dauer des Kochens 8 Stdn. — Verbraucht 8.6 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung = 39.1 pCt. des Gesamtbroms.

II. 0.2110 g Sbst.; Lösung von 0.053 g Na in 30 ccm abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 5 At. Na). Dauer des Kochens 8 Stdn. — Verbraucht 8.8 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung = 39.3 pCt. des Gesamtbroms.

III. 0.3115 g Sbst.; Lösung von 0.076 g Na in 40 ccm abs. Alkohol (auf 1 Mol. C_6HBr_5 ca. 5 At. Na). Dauer des Kochens 4 Stdn. — Erhalten 0.2352 g Ag Br = 38.0 pCt. des Gesamtbroms.

Die Versuche deuten darauf hin, dass von den 5 Bromatomen zwei beweglich sind; dementsprechend finden wir in der Formel des Pentabrombenzols:



zwei Bromatome (mit * bezeichnet), welche sowohl von zwei Orthostellen wie von einer Parastellung aus dem Einfluss des negativen Substituenten ausgesetzt sind. Die Reaction scheint indess nicht in einem glatten Austausch der Halogenatome zu bestehen; das Reactionsproduct, das wir nicht näher untersucht haben, enthält eine mit Wasserdampf langsam flüchtige Substanz und einen rothbraunen harzigen Körper.

¹⁾ Vgl. Blau, Monatsh. 7, 621 (1896).