

94. Walter Fuchs und Heinrich Metzl: Studien über die Synthese von Wurtz-Fittig.

(Eingegangen am 8. Dezember 1921.)

Metallisches Natrium eignet sich bekanntlich sehr gut dazu, halogenierten Kohlenwasserstoffen ihr Halogen zu entziehen, wobei die verbleibenden Reste miteinander zu einem neuen Kohlenwasserstoff zusammentreten. Diese auf die Beobachtungen von Wurtz und auch von Fittig zurückgehende synthetische Methode hat in zahlreichen Fällen mit Erfolg Anwendung gefunden. Nun hat vor Jahren Guido Goldschmiedt¹⁾ beobachtet, daß *symm.* Tribrom-1.3.5-benzol auch bei vielstündigem Erhitzen mit Natrium in absolut-ätherischer Lösung am Rückflußkühler unverändert bleibt. Wir konnten die Angaben Goldschmiedts bestätigen, beobachteten aber, daß man den Körper mit Kalium oder noch besser mit einer Legierung von Kalium und Natrium wenigstens zum Teil in Reaktion bringen kann. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes hatte nun ein sonderbares Resultat.

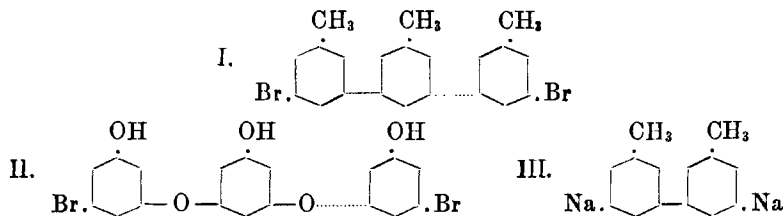
Wir fanden nämlich, daß bei der Reaktion Substanzen entstehen, welche mit Alkali der Salzbildung fähig sind; diese Salze sind wasserlöslich. Neben diesen wasserlöslichen Verbindungen hinterbleibt bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine äther- und wasserunlösliche Substanz. Diese war amorph, so daß wir über ihre Einheitlichkeit nichts aussagen können, zumal die Substanz infolge ihrer Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln auch auf keine Weise zu reinigen war. Sie mußte daher so, wie sie vorlag, analysiert werden. Die Analyse ergab nun überraschenderweise neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom auch das Vorhandensein von Sauerstoff in der Verbindung. Noch beweisender ist in dieser Hinsicht, daß durch Spaltung mit Jodwasserstoffsäure Resorcin erhalten werden konnte. Demnach mußte in der Substanz ein hochmolekularer Phenol-äther oder ein Gemenge von solchen vorliegen.

Die in Alkali löslichen Substanzen waren mit Säure fällbar, in Äther löslich, gleichfalls amorph. Mit Hilfe von Natriumbicarbonat war eine Trennung in 2 Teile zu erzielen; es lag also ein Gemenge von Phenolen und Carbonsäuren vor. Durch die Reaktion von Schotten und Baumann waren Hydroxylgruppen in beiden Anteilen nachzuweisen. Daß bei der Reaktion von Wurtz-Fittig sauerstoffhaltige Substanzen entstehen können, steht, soweit wir die Literatur übersehen, ohne Analogie da.

¹⁾ M. 7, 40 [1886].

Wir haben weiterhin das *asymm.* Tribrom-1.2.4-benzol untersucht. Es verhält sich dem 1.3.5-Derivat ganz ähnlich; doch ist die Ausbeute hier größer als dort. Sie beträgt $\frac{2}{3}$ des Materials, beim Tribrom-1.3.5-benzol dagegen kaum $\frac{1}{3}$. Ferner wurden hier neben sauerstoff-haltigen Substanzen auch halogenierte (sowie in Spuren halogenfreie) Kohlenwasserstoffe gewonnen.

Endlich wurde auch das *symm.* Dibrom-3.5-toluol geprüft. Diese Verbindung ist schon mit Natrium in Reaktion zu bringen und vollständig umzusetzen; hierbei entstehen nur Kohlenwasserstoffe. Aus dem Reaktionsprodukt wurde *m, m'*-Ditolyl isoliert und durch Siedepunkt, Analyse und Oxydation zur entsprechenden Säure erkannt. Das Hauptprodukt der Reaktion bildeten jedoch gelbe, amorphe Substanzen, für die sich aus den Analysen Formeln wie $C_{28}H_{24}Br_2$, $C_{35}H_{30}Br_2$, $C_{42}H_{36}Br_2$, $C_{56}H_{48}Br_2$ ergaben. Bei der Bildung der betreffenden Substanzen scheinen also im Sinne des Symbols I. 4, 5, 6 oder 8 Toluol-Kerne miteinander linear verknüpft worden zu sein, wobei jedes der endständigen Kerne noch ein Bromatom enthält.



Im Hinblick auf die Bildung derartiger Substanzen besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Verhalten des Dibrom-toluols und der drei Dibrom-benzole. Letztere sind in dieser Richtung schon vor vielen Jahren untersucht worden; F. Riese¹⁾, G. Goldschmiedt²⁾ und W. Hosäus³⁾ haben auf die drei Isomeren Natrium in absolut-ätherischer Lösung einwirken lassen. Diese Autoren erhielten hierbei neben geringen Mengen bromfreier Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Diphenyl und Diphenyl-benzol, bromhaltige, hochkondensierte Kohlenwasserstoffe. Goldschmiedt glaubte, daß er es in letzteren (gelben, amorphen Pulvern) mit Verbindungen zu tun habe; er leitet sogar aus seinen Analysen ab, daß sich bei kürzerer Kochdauer Octaphenylene (8-Kerner), bei längerer Kochdauer Tridecaphenylene (13-Kerner) bilden. Goldschmiedt stellt dann auch im Anschluß an Riese für den Reaktionsverlauf jeweils eine einzige Gleichung auf. Wir möchten den komplizierten Vorgang aber nicht in eine einzige, mit vielen Molekülen operierende Gleichung pressen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß die Einheitlichkeit der Präparate der genannten Forscher keineswegs sicher, ja nicht einmal wahrscheinlich, ist. Endlich sei hervorgehoben, daß in der vorliegenden

¹⁾ A. 164, 161 [1872]. ²⁾ M. 7, 40 [1886]. ³⁾ M. 14, 323 [1893].

Arbeit gezeigt wird, daß in den aus Dibrom-3.5-toluol entstehenden, analogen Substanzen höchstwahrscheinlich Gemenge vorliegen.

Demnach läßt sich folgende Vermutung über den Reaktionsverlauf aussprechen: Es treten zunächst 2 Mol. des Ausgangsmaterials zu einem Diphenyl-Derivat zusammen, worauf dann dieses mit seinesgleichen oder mit unverändertem Ausgangsmaterial in Reaktion treten kann. Die so entstehenden Körper vermögen nun ihrerseits, untereinander oder mit den übrigen nunmehr vorhandenen Substanzen zu reagieren usw. Der feinere Mechanismus des Vorganges, auf den weiter unten noch eingegangen werden soll, ist hierbei gleichgültig; wesentlich ist nur, daß durch diese Anschauungsweise klar wird, warum das Reaktionsprodukt ein Gemenge sein muß, und ferner, warum die Reaktion in einem bestimmten Zeitpunkt zu einem bestimmten Kondensationsgrad führt. Die von Goldschmiedt als Verbindungen bezeichneten Substanzen sollten unseres Erachtens als solche gestrichen werden, da ihre Einheitlichkeit fraglich ist.

Soviel über die Bildung und die Natur der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, welche noch Brom enthalten. Das Interessanteste bei dem Versuche schien uns aber die Bildung des *m, m'*-Ditolyls zu sein. Wie ist die Bildung dieses einfachen, völlig bromfreien Kohlenwasserstoffes zu erklären? Man könnte zunächst daran denken, daß Spuren Feuchtigkeit während der Reaktion durch Entwicklung von Wasserstoff zur Bildung des bromfreien Körpers Anlaß gegeben haben. Da alle Materialien jedoch sorgfältig getrocknet waren und da ferner das Reaktionsgefäß gegen Zutritt von Feuchtigkeit geschützt war, wäre die große Menge des Ditolyls, das in einer Ausbeute von 8 % vom Dibrom-3.5-toluol erhalten wurde, höchst auffällig. Nun hat sich aber gezeigt, daß die Ditolyl-Menge noch beträchtlich erhöht werden kann; und die Bedingungen, unter welchen diese Erhöhung der Ausbeute an Ditolyl möglich ist, sind der Annahme, es könnte hier Feuchtigkeit ins Spiel gekommen sein, sehr ungünstig. Wir konnten nämlich die Ausbeute an Ditolyl durch eine starke Abkürzung der Kochdauer erheblich erhöhen. Bei dem betreffenden Versuche wurde die Dauer der Reaktion auf 20 Stdn. beschränkt. In diesem Zeitpunkte war noch unverändertes Dibrom-toluol vorhanden; die Kondensation der erwähnten, amorphen Kohlenwasserstoffe war auch noch nicht soweit gediehen, wie bei längerer Kochdauer. Das Merkwürdigste war aber die Tatsache, daß die Ditolyl-Menge sich prozentual außerordentlich erhöht hatte. Nahezu $\frac{1}{5}$ des angewendeten Dibromkörpers war in Form von Ditolyl wieder zu gewinnen!

Eine Erklärung der mitgeteilten Befunde muß unseres Erachtens von der Frage nach dem Mechanismus der Reaktion von Wurtz-Fittig ihren Ausgang nehmen. Diese Reaktion kann an das intermediäre Auftreten von freien Radikalen geknüpft sein oder über sehr reaktionsfähige Metallverbindungen führen¹⁾. Nur die letztere Möglichkeit scheint uns nun mit unseren Beobachtungen in Einklang zu stehen. Danach würde es bei der Reaktion zunächst zur Bildung von Metall-Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe kommen, welche Alkalimetall an Stelle von Brom enthalten. Diese reaktionsfähigen Körper können nun entweder in normaler Weise agieren oder mit dem Sauerstoff der Luft Alkali-phenolat ergeben — dies wäre bei den beiden Tribromkörpern der Fall —, oder endlich sie erliegen der intermediären Zersetzung nur zum Teil — wie beim *symm.* Dibrom-toluol — und liefern bei der Zersetzung mit Wasser die entsprechende Wasserstoff-Verbindung. Was die beiden Tribromkörper anlangt, so können die entstandenen O Na-Gruppen als solche erhalten bleiben oder aber mit Halogenid im Sinne der Synthese von Williamson reagieren. Bei den so entstandenen Körpern vom Typus II. (oder einem ähnlichen Typus) hängt die Löslichkeit in Alkali vielleicht vor allem vom Kondensationsgrade ab.

Was die Carboxylgruppe der Carbonsäuren anlangt, so blieb bei einem Versuch, bei dem der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft unmöglich gemacht wurde, das Verhältnis der Säuren zu den Phenolen unverändert. Da die Carbonsäuren durch die Schotten-Baumannsche Reaktion als Phenol-carbonsäuren erkannt werden konnten, da weiterhin der leichte Eintritt der Carboxylgruppe in *m*-Dioxy-benzole bekannt ist, da es endlich im Laufe der Aufarbeitung zu langwierigen Filtrationen alkalischer Lösungen kam, ist ihre Bildung vielleicht nur als sekundärer Vorgang anzusehen.

Die Ableitung des Ditolyls aus einer Verbindung III. bietet keine Schwierigkeit; auch ist klar, daß eine derartige Verbindung in einem früheren Stadium der Reaktion in größerer Menge vorhanden sein muß als in einem späteren.

Die Frage, warum die beiden Tribrom-benzole sich anders verhalten als das Dibrom-toluol, können wir derzeit nicht beantworten. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß das *asymm.* Tribrom-benzol zwischen dem *symm.* Körper und dem Dibrom-toluol eine Brücke bildet, indem hier sowohl sauerstoff-haltige Körper, als auch Kohlenwasserstoffe entstehen; ferner sind ja die Bedingungen, unter denen die drei Reaktionen sich abspielten, nicht unwesentlich verschieden.

¹⁾ vergl. hierzu Henrich, Theorien der organ. Chemie, Braunschweig 1917, S. 298.

Daß aber überhaupt bei der Reaktion Metall-Substitutionsprodukte ins Spiel kommen, dafür sprechen wohl auch Beobachtungen, die schon Riese, Goldschmiedt und Hosäus machten und die auch uns auffielen. Es ist das Auftreten tiefdunkler oder graublauer bis blauschwarzer, schwammiger und pulveriger Massen während der Reaktion. Da keine der bei der Reaktion entstehenden Substanzen tiefdunkel gefärbt ist, bleibt die Ursache der Färbung, bezw. die Natur dieser Stoffe unerklärt, wenn sich in diesen Erscheinungen nicht das Auftreten der hypothetischen Metall-Substitutionsprodukte äußert.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. In Fällen besonderer Reaktionsträgheit bei der Synthese von Wurtz-Fittig kann man durch Ersatz des Natriums durch Kalium oder eine Kalium-Natrium-Legierung Umsetzung erzielen.

2. Beim *symm.* sowie beim *asymm.* Tribrom-benzol entstehen unter diesen Bedingungen sauerstoff-haltige Endprodukte, die den Charakter von Phenolen, Phenol-carbonsäuren und Phenol-äthern haben; beim *asymm.* Körper entstehen auch sauerstoff-freie Substanzen.

3. *symm.* Dibrom-toluol reagiert bereits mit Natrium; aus dem Reaktionsgemisch läßt sich *m, m'*-Ditolyl isolieren; die Menge dieses Kohlenwasserstoffs kann willkürlich gesteigert werden.

4. Die Deutung des Reaktionsverlaufes gelingt noch am besten, wenn man intermediäre Natriumverbindungen zur Erklärung heranzieht, für deren Auftreten auch sonst manches spricht.

Beschreibung der Versuche.

1. Tribrom-1.3.5-benzol.

Die Verbindung wurde durch reduzierende Diazotierung von Tribrom-2.4.6-anilin dargestellt. Die Ausführung¹⁾ erfolgt entweder nach Witt oder nach der alten Methode von Grieb; letztere Methode ist bei größeren Mengen vorzuziehen. Der Kohlenwasserstoff wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt und war dann vollkommen frei von Stickstoff. Schmp. 119°. Die beste Reinigung besteht in Folgendem: Eine alkoholische Lösung des Körpers wird mit Wasser im Verhältnis 1:1 versetzt und am absteigenden Kühler destilliert. Das mit den Alkohol-Wasser-Dämpfen übergehende Produkt ist schneeweiß und ganz rein. Der Tribromkörper sublimiert auch sehr leicht.

65 g des *symm.* Tribrom-benzols wurden in ca. 150 ccm absol. Äther gelöst, mit etwa 20 g Kalium-Natrium-Legierung²⁾ versetzt und am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen war, 120 Stdn. gekocht. Zwischendurch stand das Reaktionsgemisch

¹⁾ vergl. Weyls Methoden, II 821, 829, Leipzig 1910; ferner W. Fuchs M. 36, 118, 132 [1915].

²⁾ vergl. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, I 268 [1907].

140 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur. Die anfänglich schwach gelbliche Lösung wurde allmählich tief dunkel; am Kolbenboden schied sich ein dunkler Niederschlag ab; die Natrium-Kalium-Legierung bedeckte sich mit dunklen Krusten und löste sich langsam zu graublauen, schwammigen Massen auf. Von Zeit zu Zeit wurde die Legierung mit einem langen Glasstabe vorsichtig blankgedrückt.

Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß zunächst wasserhaltiger Äther bis zur völligen Zersetzung der Legierung durch den Kühler zugegeben wurde. Hernach wurde durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und mit wäßrigem Äther ausgewaschen, bis der Äther nichts Organisches mehr enthielt.

Das ätherische Filtrat hinterließ beim Abdestillieren das unveränderte Tribrom-benzol (etwa 40 g); dieses schmolz bei 116° und roch schwach nach Diphenyl, doch ließ sich letzterer Kohlenwasserstoff nicht isolieren und hatte sich, wenn überhaupt, nur in minimaler Menge gebildet.

Der Rückstand auf dem gehärteten Filter wurde mit Wasser in eine kleine Porzellanschale gespritzt, daselbst mit warmem Wasser einige Zeit digeriert, schließlich wieder auf ein gehärtetes Filter gebracht, vollkommen alkali- und halogenfrei gewaschen, scharf getrocknet, nochmals mit Äther ausgewaschen und neuerdings getrocknet. Nach dem Trocknen im Vakuum stellte er ein braunes, amorphes Pulver dar; die Ausbeute betrug 3.5 g. Die Substanz war unlöslich in allen probierten Lösungsmitteln, der Schmelzpunkt lag oberhalb 365°.

2 g Substanz wurden mit frisch destillierter Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° übergossen und 9 Stdn. gekocht. Nach dieser Zeit wurde etwas verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen und dann verdunsten gelassen. Hierbei krystallisierte eine Substanz aus, die durch ihren Schmp. 111°, durch ihren Misch-Schmelzpunkt, durch ihre Farbenreaktionen mit Eisenchlorid, mit Chloroform und Kali, sowie endlich durch Überführung in Fluorescein als Resorcin erkannt wurde.

Das alkalische Filtrat schied nach längerem Stehen einen geringen Bodensatz ab. Von diesem wurde abfiltriert, hernach etwas eingeeengt, angesäuert und mit Äther mehrmals ausgezogen. Der Äther hinterließ nach dem Verdunsten und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine halbweiche, dunkelrote Masse (etwa 4 g), welche in Alkohol, Äther und Natriumcarbonat leicht löslich war. Aus der Sodalösung fielen mit Salzsäure gelbbraune, amorphe Flocken aus.

Von diesen ging mit Natriumbicarbonat nur ein Teil, etwa $\frac{2}{3}$, in Lösung. Der ungelöst gebliebene Teil war in Alkali leicht löslich. Der saure Körper wurde durch Fällung des Bicarbonat-Auszuges in Form von gelblichen Flocken isoliert. In heißem Wasser war er

etwas löslich, beim Abkühlen schied er sich wieder ab. Eisenchlorid erzeugte eine Fällung. Der Schmelzpunkt lag um 150°.

Die Verbindung vom Phenol-Charakter gab mit Eisenchlorid kaum eine Färbung; Bromwasser erzeugte keine Fällung; die Proben nach Baeyer und Beilstein waren positiv. Mit Hilfe der Reaktion von Schotten-Baumann war ein Benzoylderivat von unscharfem Schmelzpunkt (etwa 66°) erhältlich.

Bei einem weiteren Versuche mit Tribrom-benzol wurde der Zutritt von Kohlensäure aus der Luft zum Reaktionsgemisch dadurch unmöglich gemacht, daß das Reaktionsgefäß außer mit Chlorcalcium auch mit Natronkalk abgeschlossen wurde. Die Aufarbeitung geschah im übrigen wie eben beschrieben. Die Ausbeuten waren erheblich schlechter als bei dem vorigen Versuch, vermutlich deshalb, weil das Zerdrücken der Legierung mit dem Glasstab in diesem Falle unterlassen wurde. Das Mengenverhältnis zwischen dem in Bicarbonat löslichen und dem darin unlöslichen Anteil war jedoch unverändert geblieben. Der lösliche Anteil wurde durch mehrmaliges Lösen in Bicarbonat und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die so erhaltene Substanz wurde nunmehr der Reaktion von Schotten-Baumann unterworfen. Hierbei wurde ein in Alkali unlösliches Benzoylderivat erhalten.

Als Beispiel folge eine Analyse des Phenoläthers. (Präparate verschiedener Versuche stimmten nicht völlig überein, waren überdies auch etwas aschenhaltig.)

0.2510 g Sbst.: 0.5707 g CO₂, 0.1102 g H₂O, 0.0349 g Br (Dennstedt).
 C₅₀H₅₆Br₇O₁₄. Ber. C 62.07, H 4.83, Br 13.75, O 19.35.
 Gef. » 62.01, » 4.91, » 13.92, » (19.16).

2. Tribrom-1.2.4-benzol.

Die Verbindung (bezogen von Schuchardt, gereinigt durch Destillation im Vakuum und Umkrystallisieren, Schmp. 44°) reagierte kaum mit Natrium. 23 g wurden dann mit 5 g der erwähnten Kalium-Natrium-Legierung in der bereits beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Der Versuch dauerte 16 Tage, gekocht wurde insgesamt 170 Stdn. Die Oberfläche der Legierung wurde nach kurzer Zeit blau-grau, allmählich löste sie sich zu Fetzen auf, und am Boden des eingeschliffenen Kolbens lagerte sich ein blau-graues Pulver ab. Die Legierung wurde von Zeit zu Zeit zerdrückt.

Die Aufarbeitung erfolgte ganz wie beim *symm.* Körper. Das ätherische Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers eine rotbraune Masse, die, im Destillierkolben auf etwa 110° erwärmt, einige Tropfen Benzol (dieses wurde in üblicher Weise erkannt) abgab. Der Rückstand wurde der

Wasserdampf-Destillation unterworfen und dadurch vom unveränderten Ausgangsmaterial (etwa 7 g) befreit. Dieses roch schwach nach Diphenyl.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand, eine dunkelbraune, bei 100° zähe Masse, wurde getrocknet, fein gepulvert und im Vakuum über Schwefelsäure neuerdings getrocknet. Die Substanz war in Benzol leicht mit grünbrauner Fluorescenz löslich, mit Alkohol fällbar, in sehr großem Überschuß des Fällungsmittels wieder löslich. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt, schmolz das Präparat bei etwa 130°. Ausbeute 1 g gereinigte Substanz.

0.3120 g Subst.: 0.7634 g CO₂, 0.0956 g H₂O, 0.0916 g Br. — 0.2912 g Subst.: 0.7140 g CO₂, 0.0947 g H₂O, 0.0848 g Br (Dennstedt).

C₃₀H₃₀Br₂. Ber. C 66.67 H 3.73, Br 29.6.

Gef. » 66.75 (66.89), » 3.43 (3.61), » 29.35 (29.13).

Das Filtrat der Fällung enthielt weitere Mengen amorpher Substanz, aber kein Diphenylbenzol. Der Rückstand des ätherischen Filtrats wurde mit Wasser alkali- und halogenfrei gewaschen, hernach im Vakuum getrocknet. Er stellte ein dunkelbraunes Pulver dar, sehr ähnlich der analogen Verbindung aus dem *symm.* Körper, war unlöslich in allen probierten Lösungsmitteln, bei 360° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute betrug 0.8 g.

0.3233 g Subst.: 0.7451 g CO₂, 0.1443 g H₂O, 0.0440 g Br. — 0.2817 g Subst.: 0.6550 g CO₂, 0.1208 g H₂O, 0.0380 g Br (Dennstedt).

C₆₆H₆₀Br₂O₁₃.

Ber. C 64.92, H 4.92, Br 13.11, O 17.05.

Gef. » 63.07 (63.41), » 5.01 (4.80), » 13.66 (13.49), » 18.26 (18.28).

Das wäßrige Filtrat wurde nach vorsichtigem Einengen mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Verdunsten 2.2 g einer gelblichen Masse. Auch hier war die Trennung in zwei Teile mit Hilfe von Natriumbicarbonat möglich. Die Menge des Löslichen betrug 1.2 g. Beide Teile gaben positive Proben nach Baeyer und Beilstein. Die saure Substanz gab mit Eisenchlorid eine gelbliche Fällung; sie war in heißem Wasser etwas löslich.

0.2789 g Subst.: 0.6157 g CO₂, 0.0653 g H₂O, 0.0396 g Br. — 0.2981 g Subst.: 0.6556 g CO₂, 0.0773 g H₂O, 0.0427 g Br (Dennstedt).

C₅₆H₃₂Br₂O₁₆.

Ber. C 60.34, H 2.86, Br 14.15, O 22.65.

Gef. » 60.23 (60.00), » 2.62 (2.90), » 14.21 (14.32), » 22.94 (22.78).

Der Phenol-Anteil stellte einen rotgelben Körper dar; mit Eisenchlorid erfolgte eine schwache, schmutzig-grüne Färbung. In heißem

Wasser war das Produkt etwas löslich. Die Reaktion von Schotten-Baumann lieferte ein Benzoylderivat vom Schmp. ca. 123°.

0.3210 g Sbst.: 0.6456 g CO₂, 0.0950 g H₂O, 0.0978 g Br. — 0.3489 g Sbst.: 0.7044 g CO₂, 0.1129 g H₂O, 0.1054 g Br (Dennstedt).

C₂₄H₁₆Br₂O₄.

Ber. C 54.54, H 3.05, Br 30.28, O 12.13.

Gef. » 54.87 (55.08), » 3.31 (3.62), » 30.48 (30.21), » 11.34 (11.09).

3. Methyl-1-dibrom-3.5-benzol.

Die Verbindung wurde erhalten durch reduzierende Diazotierung von Dibrom-*p*-toluidin¹⁾. Die Reinigung erfolgte durch Wasserdampf-Destillation; das Produkt war dann ganz rein, Schmp. 39°.

30 g Substanz wurden mit 5 g Natrium in absol. Äther 73 Stdn. gekocht. Hierbei zerfiel das Natrium, nachdem es anfänglich dunkelgrau bis schwarz geworden war, zu einem dunklen Pulver. Von Zeit zu Zeit wurde mit einem Glasstab zerdrückt. Nach vollendeter Reaktion wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Das ätherische Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Äthers der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Es ging ein Öl über, welches durch Ausschütteln mit Äther isoliert und dann rektifiziert wurde. Sdp. 280—281°; Ausbeute 0.9 g farblose Flüssigkeit.

0.2341 g Sbst.: 0.7880 g CO₂, 0.1605 g H₂O. — 0.2112 g Sbst.: 0.7134 g CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₁₄H₁₄. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.03 (92.12), » 7.67 (7.60).

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil wurde über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, fein zerrieben und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt. Es wurde in 35 ccm Benzol gelöst, in 400 ccm Alkohol eingegossen und filtriert (Fraktion 1); das Filtrat wurde auf 50 ccm eingeeengt, in 500 ccm Alkohol eingegossen und wieder filtriert (Fraktion 2). Beide Fraktionen wurden hernach im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt der ersten Fraktion lag bei etwa 66°, während die zweite erheblich tiefer schmolz.

Fraktion 1: 0.2812 g Sbst.: 0.7433 g CO₂, 0.1299 g H₂O, 0.0639 g Br (Dennstedt).

C₄₂H₂₆Br₂. Ber. C 72.00, H 5.18, Br 22.82.

Gef. » 72.11, » 5.17, » 22.71.

Fraktion 2: 0.3010 g Sbst.: 0.7175 g CO₂, 0.1458 g H₂O, 0.0895 g Br (Dennstedt).

C₂₈H₂₄Br₂. Ber. C 64.66, H 4.66, Br 30.68.

C₃₅H₃₀Br₂. » » 68.90, » 4.95, » 26.27.

Gef. » 65.03, » 5.42, » 29.73.

¹⁾ vergl. Weyls Methoden, l. c.; ferner W. Fuchs, M. 36, 119 [1915].

Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und vorsichtiges Abdestillieren des Chloroforms gereinigt. Es hinterließ ein amorphes, leicht zerreiblicher Körper in einer Ausbeute von 2.5 g. Die Farbe war bedeutend dunkler als die der äther-löslichen Substanzen; Schmp. unscharf 180—182°.

0.2845 g Sbst.: 0.7968 g CO₂, 0.1452 g H₂O, 0.0528 g Br. — 0.2840 g Sbst.: 0.6521 g CO₂, 0.1135 g H₂O, 0.0436 g Br (Dennstedt).

C₃₆H₄₈Br₂. Ber. C 76.38, H 5.47, Br 18.15.

Gef. » 76.41 (76.03), » 5.71 (5.43), » 18.56 (18.61).

Aus den 30 g Dibrom-toluol wurden demnach 0.9 g *m,m'*-Ditolyl, 8 g bzw. 2 g äther-lösliches amorphes Produkt, sowie 2.5 g eines äther-unlöslichen Stoffes gewonnen.

Bei einem zweiten Versuch wurde nur 20 Stdn. gekocht. Die Aufarbeitung, welche genau wie beim erstenmal folgte, ergab folgende Ausbeute: 2.4 g Ditolyl, 15.5 g äther-lösliches, amorphes Kondensationsprodukt, 0.75 g äther-unlösliches amorphes Kondensationsprodukt, ferner 1 g unverändertes Dibrom-toluol. Letzteres blieb bei der Wasserdampf-Destillation im Rohr des Liebig-Kühlers zurück, verunreinigte aber auch natürlich das übergegangene Ditolyl, allerdings nur zu einem sehr geringen Betrage, wie eine Brom-Bestimmung zeigte.

0.2545 g Sbst.: 0.0023 g AgBr (Carius); entspr. ca. 6 % Dibrom-toluol.

Das rohe Ditolyl wurde durch Oxydation in die entsprechende Säure übergeführt. Es wurde mit verd. Kalilauge überschüttet, mit 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt und am Rückflußkühler erwärmt, wobei noch etwas Permanganat bis zur bleibenden schwachen Rotfärbung zugesetzt wurde. Sodann wurde der Überschuß des Permanganats mit Alkohol zerstört, scharf abgesaugt, etwas gewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, angesäuert und erkalten gelassen. Die abgeschiedenen schneeweißen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 341° (K₂SO₄ und H₂SO₄ als Badflüssigkeit). Die Substanz stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit der Diphenyl-3.3'-dicarbonsäure¹⁾ überein.

0.2341 g Sbst.: 0.5942 g CO₂, 0.0892 g H₂O. — 0.3121 g Sbst.: 0.7912 g CO₂, 0.0116 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.41, H 4.16.

Gef. » 69.22 (69.14), » 4.26 (4.14).

Brünn, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

¹⁾ vergl. Beilstein (3. Aufl.), II, 1886.