

## Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsproducte des Benzols.

Von Dr. Guido Goldschmiedt.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1886.)

Die nachstehend mitzutheilenden Versuche sind schon vor mehreren Jahren begonnen und vielfach unterbrochen, nach Massgabe der verfügbaren Zeit weitergeführt worden; dieselben sind unvollständig und die durch dieselben zu erledigenden Fragen keineswegs endgiltig beantwortet. Trotzdem erlaube ich mir die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, da ich durch andere mein Interesse in höherem Masse in Anspruch nehmende Arbeiten verhindert bin, diese Untersuchung fortzusetzen und das bereits vorliegende Materiale doch geeignet ist, die bei ähnlichen früher angestellten Versuchen, von anderer Seite gemachten Beobachtungen richtig zu stellen.

Die Untersuchung erstreckte sich auf das Studium der Einwirkung von Natrium auf Para- und Meta-dibrombenzol und auf das symmetrische Tribrombenzol. Diese Reaction ist bei dem Paradibrombenzol schon im Jahre 1869 von Riese studirt und die Resultate in dessen Inauguraldissertation, später auch noch in Liebig's Annalen veröffentlicht worden. Ich hatte diese Arbeit übersehen, als ich meine Versuche in Angriff nahm; sie führten übrigens zu mit Riese's Beobachtungen nicht übereinstimmenden Resultaten.

Paradibrombenzol. Dasselbe war aus der Fabrik von Schuchardt in Görlitz bezogen; es hatte den richtigen Schmelz- und Siedepunkt, war also rein. Es wurde in mit Chlorcalcium ent-

---

<sup>1</sup> Riese-Liebig's Annalen. Bd. 16<sup>1</sup>, pag. 161.

wässerten, über Chlorcalcium abdestillirten und schliesslich bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung mit metallischem Natrium gekochten Äther aufgelöst und dünne Scheibchen blanken Natriums eingetragen, die Lösung dann am Wasserbade, am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, erhitzt. Bald zeigt sich auf dem Natrium an einzelnen Stellen Dunkelwerden und nach einiger Zeit setzt sich darauf eine dichte, beinahe schwarze Kruste an. Durch Drücken mit einem Glasstabe kann man dieselbe ablösen, so dass das blanke Natrium wieder sichtbar wird. Als am dritten Tage der Einwirkung die Reaction beendet schien, wurde der Äther abgegossen und der Rückstand so lange mit wasserhaltigem Äther behandelt, bis das noch vorhandene Natrium oxydirt war; die ätherischen, gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden vereinigt, der Äther abdestillirt. Der Rückstand, eine gelbe, weiche, durchsichtige Masse, die deutlich nach Diphenyl roch, wurde in ähnlicher Weise verarbeitet, wie es Riese mit seinem analogen Producte that. Bei der Destillation des Rückstandes ging zuerst eine kleine Menge Benzol, dann Diphenyl über; bei höherer Temperatur destillirte ein sehr bald zu einer Masse von butterartiger Consistenz erstarrendes Öl, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt wird. Die als schneeweisses Pulver erhaltene Substanz hat alle Eigenschaften des von Riese bei dieser Reaction entdeckten Paradiphenylbenzols, das von Schultz später noch als Nebenproduct der Diphenyldarstellung erhalten und genauer studirt worden ist. Es ist aber noch nicht ganz rein, was daran zu erkennen ist, dass bei der Schmelzpunktbestimmung ein Theil der Probe weit über die Temperatur hinaus, bei welcher Paradiphenylbenzol flüssig wird, fest bleibt. Die beiden Substanzen sind durch fractionirte Sublimation sehr leicht zu trennen, die schwerer schmelzbare, ein Kohlenwasserstoff, der hier in so geringer Menge auftritt, dass über ihn nichts weiter ermittelt werden konnte, sublimirt viel schwerer und wird erst über 285° flüssig. Wie Schultz schon anführt, konnte auch ich mich überzeugen, dass entgegen der Angabe Riese's *p*-Diphenylbenzol in kochendem Alkohol, wenn auch nur schwer, löslich ist. In der Retorte bleiben bromhältige amorphe, bei weiterem Erhitzen sich zersetzende Körper zurück.

Das Hauptproduct der Einwirkung ist, wie bereits aus Riese's Arbeit bekannt ist, in Äther unlöslich und bleibt daher bei der Extraction der Reactionsmasse mit diesem Lösungsmittel, bei dem Bromnatrium zurück. Dieser Rückstand wurde durch Waschen mit Wasser von Bromnatrium und Ätznatrium befreit, getrocknet, dann in Benzol, in welchem es sich leicht mit brauner Farbe löst, aufgenommen und durch Alkohol wieder ausgefällt. Nachdem diese Procedur mehrmals wiederholt worden war, wurde die Substanz, ein hellgelbes, amorphes, in seinen Eigenschaften der Beschreibung von Riese's Körper durchaus entsprechendes Pulver analysirt.

I. 0·2943 Grm. Substanz gaben 0·8180 Grm. Kohlensäure und 0·1065 Grm. Wasser.

II. 0·3869 Grm. Substanz gaben 0·1935 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

Gefunden		Berechnet für
		$C_{48}H_{32}Br_2$
I.	II.	
C . . . . 75·80	—	75·00
H . . . . 4·02	—	4·17
Br . . . . —	21·28	20·84

Bei einer zweiten Darstellung wurde der Körper wieder analysirt und hiebei ein höherer Kohlenstoffgehalt, der mit dem von Riese gefundenen nahe übereinstimmte, erhalten:

0·2793 Grm. Substanz gaben 0·7950 Grm. Kohlensäure und 0·1114 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

Gefunden	Riese	
C . . . . 77·62	77·49	— —
H . . . . 4·43	4·07	— —
Br . . . . —	—	17·78 17·58

Der Rest der Substanz, welcher zu dieser Analyse gedient hatte, wurde nun noch mehrmals mit Benzol gelöst und mit Alkohol gefällt und nun wurden bei der Analyse mit dem oben angeführten sehr nahe übereinstimmende Zahlen erhalten:

I. 0·2499 Grm. Substanz gaben 0·6905 Grm. Kohlensäure und 0·0986 Grm. Wasser.

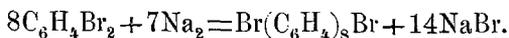
II. 0·2345 Grm. Substanz gaben 0·1123 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{48}H_{32}Br_2$
C . . . . 75·35	—	75·00
H . . . . 4·38	—	4·17
Br . . . . —	20·38	20·84

Es scheint sich also unter den gegebenen Verhältnissen vorzugsweise ein Körper von der Formel  $C_{48}H_{32}Br_2$  zu bilden, dessen Entstehung durch eine kettenartige Aneinanderreihung von acht in der Parastellung miteinander verknüpften Phenylene leicht zu erklären ist, von denen die am Ende der Reihe stehenden noch je ein Bromatom, ebenfalls in der Parastellung mit dem an dieses Phenyl gebundenen Phenyl, enthalten. Diese Auffassung entspricht der Zusammensetzung der Substanz und ist jedenfalls ungezwungener, als jene, welche Riese, auf Grund der Analyse seines Körpers, allerdings mit grösster Reserve, als ein ungefähres Bild der Reaction in eine von ihm selbst „monstruös“ genannte Gleichung fasst.

Die Entstehung des von mir isolirten Körpers würde in einfacher Weise durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:



Diese Gleichung berücksichtigt wohl nicht die als Nebenproducte entstehenden Körper, Benzol, Diphenyl, Diphenylbenzol und die bromreicheren, in Äther löslichen Substanzen, welche möglicherweise eine analoge Zusammensetzung, aber ein kleineres Molekulargewicht haben.

Der Körper fängt bei 220° an zu sintern, wird dann allmählich weich, färbt sich dunkler und ist bei 265° ganz geschmolzen; er ist unlöslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Um zu sehen, ob die Zahl der durch diese Reaction zu verknüpfenden Phenylene in diesem Producte ihre Grenze erreicht hat, wurde der Versuch nochmals wiederholt und die Dauer der Einwirkung verlängert. Es wurde ganz wie im früheren Falle operirt und 130 Stunden erhitzt, die Reactionsmasse dann wie oben behandelt. Der hier entstandene, in Äther unlösliche Körper unterscheidet sich in seinen äusseren Eigenschaften nicht von dem früher beschriebenen, er hat aber einen bedeutend geringeren Procentgehalt an Brom.

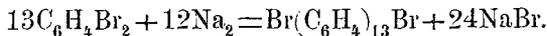
I. 0·4477 Grm. Substanz gaben 0·1434 Grm. Bromsilber.

II. 0·3983 Grm. Substanz gaben 0·1307 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{78}H_{52}Br_2$
Br. . . . 13·63	13·96	13·93

Die für diesen Bromgehalt berechnete Molekularformel entspricht einer Verbindung von dreizehn Phenylenen, die auch in der Parastellung gebunden gedacht werden müssen, von denen die am Ende der Reihe stehenden noch je ein Bromatom binden; es ist hier, wenn wir die Entstehung analog der früher beschriebenen Substanz annehmen, nachstehende Gleichung der Ausdrücke für die Reaction, wie sie ohne Rücksicht auf die gebildeten Nebenproducte verläuft:



Die Substanz sintert beim Erhitzen im Röhrchen bei ungefähr 245°, wird bei fortgesetztem Erhitzen weich und dunkel und ist erst um 300° vollständig geschmolzen; auch der höhere Schmelzpunkt spricht dafür, dass diese Substanz ein grösseres Molekulargewicht hat, als die zuerst besprochene und wenn auch die ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieser Substanzen nicht als erwiesen angesehen werden kann, so hat sie doch einige Wahrscheinlichkeit für sich.

Die Substanz ist unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Ob es möglich ist, die Phenylenkette durch längere oder vielleicht abgeänderte Einwirkung noch grösser zu machen, wurde nicht ermittelt.

Metadibrombenzol. Unter denselben Umständen wurde die Reaction auch mit dem flüssigen Metadibrombenzol durchgeführt, welches auf meinen Wunsch nach der Methode von V. Meyer und Stüber in der Fabrik von Schuchardt dargestellt worden ist; das Präparat erwies sich bei der Prüfung als vollkommen rein.

Die Reaction verläuft unter ganz denselben Erscheinungen, wie bei der Paraverbindung. Nach zweitägiger Reinigung wurde der Äther abgegossen, der Rückstand zur Oxydation des überschüssigen Natriums mit wasserhaltigem Äther behandelt, die vereinigten Ätherextracte abdestillirt; der Rückstand sieht ganz so aus, wie der entsprechende der Paraverbindung; er wurde in eine Retorte gegeben und erhitzt; zuerst geht Diphenyl über, bald aber ein schweres aromatisch riechendes Öl, welches auch nach längerer Zeit nicht erstarrt. Benzol konnte hier nicht constatirt werden, wohl nur, weil ich des hohen Preises des Metadibrombenzols halber, mit kleineren Quantitäten arbeiten musste; ausserdem bleiben in der Retorte bei weiterem Erhitzen sich unter Verkohlung zersetzende bromhältige Substanzen zurück.

Das in Äther Unlösliche wurde mit Wasser von den anorganischen Substanzen befreit und dann wie die Paraverbindung durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt. Die Analyse zeigt, dass diese der Metareihe angehörige Substanz isomer ist mit der bromreicheren der beiden Körper aus der Parareihe, dass also auch ihr die Formel  $C_{48}H_{32}Br_2$  zukömmt.

0·3574 Grm. Substanz gaben 0·1801 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für $C_{48}H_{32}Br_2$
Br . . . . 21·43	20·84

Die Substanz ist ein gelbes amorphes Pulver, welches an seinen äusseren Eigenschaften von der isomeren Paraverbindung

nicht zu unterscheiden ist; wie das aber zu erwarten war, hat sie einen niedrigeren Schmelzpunkt. Sie fängt bei  $160^\circ$  an zu sintern, färbt sich dann unter allmählicher Erweichung dunkler und ist bei circa  $220^\circ$  ganz geschmolzen.

Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit jenem der Paraverbindungen überein.

Auch bei der Metaverbindung wurde ein Versuch mit bedeutend längerer Reaktionsdauer ausgeführt. Der Erfolg war derselbe, wie beim Paradibrombenzol; es wurde ein Körper mit jenen der drei bereits besprochenen, sehr ähnlichen Eigenschaften erhalten, welche nach analoger Reinigung denselben Bromgehalt hatte, wie die unter gleichen Bedingungen dargestellte Paraverbindung.

0·3855 Grm. Substanz gaben 0·1222 Grm. Bromsilber.

In 100 Theilen

Gefunden	Berechnet für
Br . . . . 13·49	$C_{78}H_{52}Br_2$ 13·93

Der Schmelzpunkt liegt tiefer als der der isomeren Para, höher als der der bromreicheren Metaverbindung. Die Substanz fängt bei  $200^\circ$  zu sintern an und ist bei etwa  $250^\circ$  ganz geschmolzen. Die öfters genannten Lösungsmittel verhalten sich hier wie bei den anderen beschriebenen Substanzen.

Aus diesen Versuchen scheint also hervorzugehen, dass bei Einwirkung von Natrium auf Para- und auf Metadibrombenzol in ätherischer Lösung eine Verknüpfung von Benzolresten in grösserer Anzahl möglich ist, dass es hingegen nicht gelingt, alles Brom, unter ringförmiger Schliessung der Kette von Benzolresten, zu eliminiren. Ob es nur dem Zufalle zu verdanken ist, dass bei den beschriebenen Versuchen in der Meta- und Parareihe zwei Verbindungen von gleicher Zusammensetzung erhalten wurden, oder ob thatsächlich diese Verbindungen mit 8, beziehungsweise 13 Phenylen leichter entstehen, als solche von anderem Molekulargewicht, ist eine Frage, welche auf Grund des vorliegenden Versuchsmateriales nicht entschieden werden kann. Interessant wäre es jedenfalls, auch das Verhalten des Orthobrombenzols

gegen Natrium zu studiren, bei welchem das Gelingen vollständiger Bromentziehung am ehesten zu erwarten wäre.

Tribrombenzol (1:3:5). Auch dieses Präparat stammte aus der Fabrik von Schuchardt. Es wurde wie die beiden Dibrombenzole in absolut ätherischer Lösung mit Natrium behandelt. Nach 55stündigem Kochen am aufsteigenden Kühler wurde auffallenderweise nahezu das ganze Tribrombenzol unverändert wieder erhalten; ausserdem fand sich nur eine geringe Menge stickstoffhaltiger Schmiere, offenbar von einer Verunreinigung des aus Tribromanilin dargestellten Tribrombenzols stammend, vor. Natrium wirkt also auf das symmetrische Tribrombenzol unter den angeführten Versuchsbedingungen nicht ein.

---