

Über die Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol

von

Wilhelm Hosaeus.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1893.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol hat Prof. G. Goldschmiedt¹ auf das Interesse hingewiesen, welches das Studium der Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol bietet. Nachdem die Frage nach einer bequemen Darstellungsweise des Orthodibrombenzols durch F. Schiff² ihre Erledigung gefunden, habe ich es auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt unternommen, dieser Frage näher zu treten und gleichzeitig die Moleculargewichtsbestimmungen der bei der Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol erhaltenen Körper der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ nachzutragen. Es gelang leicht, eine bessere Ausbeute an Orthodibrombenzol zu erzielen, nachdem ich in der Darstellungsweise desselben eine kleine Veränderung hatte eintreten lassen, es sei mir der Übersicht halber gestattet, Schiff's Methode mit meinen Abänderungen hier in Kürze mitzutheilen.

Darstellungsweise des Orthodibrombenzols.

Monobrombenzol wurde allmählig in die sechs- bis siebenfache Menge in Eis gekühlter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.53 gegossen, worauf das Ganze erstarrte. Der erhaltene Krystallbrei wurde in Wasser gegossen, auf der Saug-

¹ Monatshefte, 1886, S. 40.

² Monatshefte, 1890, S. 329.

pumpe abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde als erste Fraction *p*-Nitrobrombenzol erhalten, welches sofort den richtigen Schmelzpunkt 127° zeigte. Erst als weitere Fraction wird die entsprechende Orthoverbindung vom Schmelzpunkt 41° erhalten. Ich kann die von Schiff angegebene Ausbeute von 80% an *p*-Nitrobrombenzol vollauf bestätigen. Die Einführung des zweiten Bromatoms wurde nach der von Scheufelen¹ angegebenen Methode vorgenommen. Je ein Rohr wurde mit 14 g *p*-Nitrobrombenzol, 4 g sublimirtem Eisenchlorid und 11.2 g Brom, das zuvor mit Schwefelsäure getrocknet wurde, beschickt und durch 50 Stunden auf 90° erhitzt. Die erhaltene rothbraune, zähflüssige Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen und hierauf aus heissem 90% -Alkohol umkrystallisirt, wobei das zu erwartende Dibromnitrobenzol in Gestalt von gelblichweissen Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkte 59° erhalten wurde. Weitere Fractionen, die sich nach dem Einengen der Mutterlauge als gelbes Öl abschieden, konnten nur nach der Destillation im Vacuum und abermaligem Umkrystallisiren aus heissem 90% -Alkohol zum Erstarren gebracht werden. Übereinstimmend mit der Angabe Schiff's erhielt auch ich 90% der sich aus dem angewendeten Nitrobrombenzol berechnenden Menge dieser Verbindung.

Dieselbe wurde mittelst der berechneten Menge Zinn und Salzsäure reducirt, das erhaltene schön krystallisirte Zinn-doppelsalz in warmem Wasser gelöst und mit ziemlich concentrirter Kalilauge bis zum Lösen des entstandenen Zinnniederschlages versetzt, wobei sich das Orthodibromanilin in Gestalt reinweisser Flocken abschied, das nun abgesaugt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gewaschen wurde. Die Ausbeute an Dibromanilin betrug $92\text{--}93\%$ der theoretisch berechneten Menge, bezogen auf Dibromnitrobenzol. Da dasselbe, ohne vorher umkrystallisirt zu werden, sofort den von Körner² angegebenen Schmelzpunkt 80.4° zeigte, somit sich

¹ Annalen der Chemie, 231, S. 169.

² Jahresbericht, 1875, S. 305.

als rein erwies, konnte es direct der Diazotirung unterzogen werden. Behufs Eliminirung der Amidogruppe wurde anfangs, wie es auch Schiff gethan, die von Meyer und Stüber¹ angegebene Methode in Anwendung gebracht, die sich jedoch in diesem Falle nicht als zweckmässig erwies. Das vollkommen trockene Orthodibromanilin wurde in äthylnitriethaltigen Alkohol, der in Eis möglichst gut gekühlt war, allmählig eingetragen.

Die Flüssigkeit, die eine braunrothe Färbung annahm, schied nach einigem Stehen einen gelb gefärbten krystallinischen Körper ab, den ich behufs näherer Untersuchung aus heissem Alkohol umkrystallisiren wollte. Doch schon bei gelindem Erwärmen trat eine plötzliche Reaction unter stürmischer Gasentwicklung und Aufschäumen der Flüssigkeit ein, wobei sich der oben erwähnte krystallinische Körper vollständig zersetzte. Meine Vermuthung, in Folge dieser plötzlichen Reaction eine schlechte Ausbeute zu erzielen, fand ihre volle Bestätigung. Ich erhielt aus 80 g Nitroorthodibrombenzol 6 g reines Orthodibrombenzol, entsprechend 9% der berechneten Menge. Eine viel bessere Ausbeute wurde erzielt, als die Diazotirung in schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde. Je 10 g Dibromanilin wurden in kaltem Alkohol gelöst und dieser Lösung die berechnete Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt, wobei das schwefelsaure Salz des Dibromanilins in Gestalt eines weissen Krystallbreies ausfiel. Wurde hierauf ein kleiner Überschuss über die berechnete Menge Äthylnitrits zugefügt, so ging unter intensiver Rothfärbung der Flüssigkeit der Krystallbrei wieder ganz allmählig in Lösung. Diese Flüssigkeit wurde durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, doch trat schon bei gelindem Erwärmen ganz langsame Gasentwicklung ein, die bis zum Ende der Reaction sehr ruhig verlief. Nach einigem Kochen wurde der Alkohol abdestillirt und aus dem rothbraunen, etwas zähflüssigen Rückstande das Orthodibrombenzol durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen.

Bemerkt sei noch, dass mit dem abdestillirten Alkohol stets merkliche Mengen von Dibrombenzol mit übergehen, es daher

¹ Annalen der Chemie, 165, S. 169.

angezeigt ist, denselben mit Wasser stark zu verdünnen und das ausgeschiedene Öl mit Äther zu extrahiren. Bei dieser Art des Diazotirens erhielt ich aus 150 g Nitroorthodibrombenzol 90 g Orthodibrombenzol als Rohproduct, welche nach abermaliger Reinigung durch Trocknen mit Chlorcalcium und fractionirte Destillation 87 g reines Präparat lieferten, was einer Ausbeute von 69% der aus dem angewandten Nitroorthodibrombenzol theoretisch möglichen Menge entspricht. Neben dieser glänzenden Ausbeute sind aber die Vorzüge dieser letzteren Art des Diazotirens auch darin zu suchen, dass die Harzbildung hiebei eine sehr geringe ist, während sie bei der ersteren eine äusserst grosse ist, was das Übertreiben des Orthodibrombenzols mit Wasserdampf wesentlich erschwert und verlangsamt. Verfährt man auf diese beschriebene Weise, so kann man aus 100 g Monobrombenzol 73 g Orthodibrombenzol, das ist 49—50% der theoretisch möglichen Menge erhalten, so dass dieser bisher so schwer zugängliche Körper nunmehr leicht in grösseren Quantitäten dargestellt werden kann.

Einwirkung von Natrium auf Orthodibrombenzol.

Die Reaction wurde in ganz gleicher Weise, wie es seinerzeit mit dem Meta- und Paradibrombenzol geschehen war, geleitet, indem Orthodibrombenzol in mit Chlorcalcium und Natrium völlig entwässertem Äther gelöst, so lange mit drahtförmigem Natrium am Rückflusskühler gekocht wurde, als noch Einwirkung zu bemerken war. Zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit wurde das Kühlrohr mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Der Beginn der Reaction ist durch das Auftreten kleiner schwarzer Punkte auf der blanken Oberfläche des Natriums charakterisirt. Dieselben nehmen an Zahl und Grösse mit der Dauer der Einwirkung zu, bis mit der Zeit das Natrium mit einer schwarzbraunen Kruste umgeben ist. Durch Drücken mit einem Glasstabe lässt sich dieselbe leicht entfernen und neue, blanke Angriffsstellen des Natriums blosslegen. Nach einer Einwirkung von 200 Stunden, nach welcher Zeit die Reaction beendet schien, wurde der Versuch unterbrochen. Es wurde zunächst von dem darin befindlichen Niederschlage filtrirt, dieser bis zur völligen Oxydation des noch vorhandenen

Natriums mit wasserhändigem Äther behandelt und die ätherischen Extracte vereinigt. Der in Äther unlösliche Antheil bestand der Hauptmenge nach aus Bromnatrium und Ätznatron. Nach dem Behandeln desselben mit Wasser blieb nur eine so geringe Menge eines gelben amorphen Körpers zurück, dass keine nähere Untersuchung desselben vorgenommen werden konnte. Das Hauptproduct war daher in meinem Falle in der ätherischen Lösung zu suchen, während die von Goldschmiedt bei der gleichen Behandlung der Meta- und Paraverbindung erhaltenen Substanzen in Äther unlöslich, sich im Niederschlage befanden und durch Wasser von dem gebildeten Bromnatrium getrennt werden konnten. Die ätherische Lösung, welche braun gefärbt ist und deutlich grün fluorescirt, wurde zunächst durch Destillation vom Äther befreit. Nachdem der Äther völlig abdestillirt war und im Kochsalzbade erhitzt wurde, gingen unter 100° einige Tropfen einer klaren farblosen Flüssigkeit über, die dem Geruch nach Benzol vermuthen liessen. In der mit derselben vorgenommenen Reaction, Überführung in Nitrobenzol, darauffolgende Reduction zu Anilin und Nachweis desselben mittelst Chlorkalkes fand diese Vermuthung ihre Bestätigung. Der nach oben erwähneter Destillation erhaltene Rückstand, der eine braune durchsichtige Masse vorstellte, die deutlich nach Diphenyl roch, wurde nun mit Benzol behandelt, in welchem er sich sehr leicht löste. Auch diese Lösung hatte eine braune Färbung mit deutlich grüner Fluorescenz. Dieselbe wurde unter beständigem Umschütteln in die acht- bis zehnfache Menge Alkohols gegossen, wodurch ein gelber amorpher Körper niedergeschlagen wurde. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch noch zweimaliges Lösen in Benzol und Ausfällen durch Alkohol gereinigt. Die Filtrate, die eine weingelbe Färbung hatten, wurden vereinigt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Benzols blieb ein brauner zäher Rückstand zurück. Derselbe wurde aus einem Retörtchen destillirt und auf Uhrgläsern mehrere Fractionen des Destillates aufgefangen. Durch Sublimation auf dem Wasserbade erhielt ich in einem darüber gestülpten Trichter schillernde Blättchen, welche, nach Geruch und Schmelzpunkt (70°) zu schliessen, Diphenyl waren. Nach der Sublimation des Diphenyls blieb am Uhrglase ein ganz

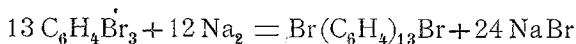
geringer krystallinischer Rückstand, der nicht weiter untersucht werden konnte.

Die schwerer flüchtigen Antheile bestanden, wie auch bei den isomeren Meta- und Parakörpern, aus dicken zähen Substanzen, die bromhältig waren, aus denen aber keine reinen Substanzen abgeschieden werden konnten. Das Hauptreactionsproduct ist der aus der Benzollösung durch Ausfällen mit Alkohol erhaltene Körper. Er stellt ein gelbes amorphes Pulver dar, das beim Erhitzen im Röhrchen bei 245° zu sintern beginnt, sich hierauf bald dunkel färbt und weich wird und um 280 bis 290° schmilzt. Die mit diesem Körper vorgenommene Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2847 g Substanz gaben 0·8476 g Kohlensäure und 0·1252 g Wasser.
 II. 0·4121 g Substanz gaben 0·1346 g Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{78}H_{52}Br_2$
C	81·19 ⁰ / ₁₀₀	—	81·53 ⁰ / ₁₀₀
H	4·88	—	4·52
Br	—	13·89 ⁰ / ₁₀₀	13·93

Es bildet sich also auch bei der Behandlung des Orthodibrombenzols mit Natrium wie bei den Isomeren der Meta- und Parareihe vorzugsweise ein Körper von der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$, dessen Constitution durch die kettenförmige Aneinanderlagerung von dreizehn in der Orthostellung mit einander verknüpften Phenylenen zu erklären wäre, von denen die beiden endständigen noch je Ein Bromatom, ebenfalls in der Orthostellung mit dem an dieses Phenylen verknüpften Phenylen enthalten. Er wäre somit als ein *o*-Tridekaphenylen-dibromid zu bezeichnen. Die für Meta- und Paradibrombenzol aufgestellte Reaktionsgleichung



wäre demnach auch für die Orthoverbindung giltig, wenn man, wie dort, von den nebenher verlaufenden Processen absieht. Es sei jedoch erwähnt, dass die Ausbeute bei der Orthoverbindung

eine weniger ergiebige ist. Der Körper unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die Löslichkeit in Äther. Gegen die übrigen Lösungsmittel zeigt er genau dasselbe Verhalten. Er ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Goldschmiedt hat bei dem Versuche mit Paradibrombenzol nach 130 stündiger und nach ungefähr ebenso langer Einwirkung beim Metadibrombenzol Körper von derselben Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ erhalten, wie ich nun beim Orthodibrombenzol nach 200 stündiger Einwirkung von Natrium. Goldschmiedt hat jedoch nicht ermittelt, ob durch längere oder etwa abgeänderte Einwirkung eine noch weitergehende Verknüpfung von Benzolresten möglich sei. Ich habe zu diesem Zwecke einige Versuche zunächst mit der Orthoverbindung ausgeführt, weil ich der Meinung war, dass diese wegen ihrer Löslichkeit in Äther die meiste Aussicht auf Erfolg bieten würde. Ich will vorgreifend erwähnen, dass diese Versuche, sowie analoge, später mit der Paraverbindung ausgeführte, durchwegs ohne Resultat verliefen, und dass stets aus dem Reactionsproduct wieder die Verbindungen $C_{78}H_{52}Br_2$ unverändert und nahezu ohne Verlust wiedergewonnen werden konnten. Der Körper wurde zunächst in absolutem Äther gelöst und nochmals durch 100 Stunden in der früher beschriebenen Weise mit Natrium behandelt. Dass keine weitere Reaction mehr eingetreten ist, liess sich schon aus dem unveränderten Aussehen des Natriumdrahtes erschliessen. Nachdem der Äther abdestillirt war, wurde der Rückstand wieder in Benzol gelöst und durch Alkohol gefällt, was einigemal wiederholt wurde. Der erhaltene Körper, der ganz dieselben Eigenschaften hatte wie der früher beschriebene, zeigte denselben Schmelzpunkt um 290° und gab auch bei der Analyse die erwarteten Zahlen:

0·2457 g Substanz gaben 0·7341 g Kohlensäure und 0·099 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{78}H_{52}Br_2$
C	81·48 ⁰ / ₀	81·53 ⁰ / ₀
H	4·57	4·52
		24*

Durch diesen Versuch ist festgestellt, dass unter den beobachteten Versuchsbedingungen der fertiggebildete Körper durch Natrium nicht mehr angegriffen wird, und dass es also auf diese Weise nicht gelingt, eine Verbindung mit doppelter Zahl von Kohlenstoffatomen zu gewinnen. Es erübrigte noch der Nachweis, ob Natrium vermöge, durch Entziehung von Brom die Bildung von Substanzen mit höherem Moleculargewicht zu veranlassen, wenn ein Gemisch der Verbindung $C_{7,8}H_{5,2}Br_2$ mit Orthodibrombenzol in absolut ätherischer Lösung mit Natrium gekocht wird. Es wurde daher abermals in absolutem Äther gelöst und bei Gegenwart von etwas Orthodibrombenzol der Natriumbehandlung unterzogen. Nachdem durch 100 Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde, wurde der Äther abdestillirt, der Rückstand in Benzol gelöst und mit Alkohol versetzt, wobei sich wieder der amorphe gelbe Körper abschied. Er wurde durch dreimaliges Lösen in Benzol und Fällen durch Alkohol gereinigt und zeigte hierauf denselben Schmelzpunkt um 285° wie früher. Auch bei der Analyse wurden mit den früheren übereinstimmende Zahlen erhalten.

0·2122 g Substanz gaben 0·6332 g Kohlensäure und 0·0924 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{7,8}H_{5,2}Br_2$
C	81·38 ⁰ / ₀	81·53 ⁰ / ₀
H	4·83	4·52

Aus den angeführten Versuchen geht nun hervor, dass mit der Verknüpfung von 13 Phenylenen die Reaction ihre Grenze erreicht hat. Die Möglichkeit einer vollständigen Entbromung der drei isomeren Dibrombenzole durch Natrium erscheint völlig ausgeschlossen. Auch der Versuch, ohne Lösungsmittel zu operiren und das Natrium bei 224° , dem Siedepunkte des Orthodibrombenzols auf dasselbe einwirken zu lassen, führte nicht zum Ziele. Wie es bereits Riese¹ bei seinen Versuchen am Paradibrombenzol beobachtet hat, trat auch hier zu energische Reaction ein, wobei die ganze Masse verkohlte. Die Entbromung durch andere Mittel zu erreichen, war ebenso unmöglich wie

¹ Annalen der Chemie, 164, S. 161.

durch Natriumeinwirkung; dennoch mögen die angestellten Versuche, da sie einiges Interesse bieten, hier mitgetheilt werden. Die Behandlung einer absolut ätherischen Lösung von Orthodibrombenzol mit Kalium in der Kochhitze führte zu der höchst überraschenden Beobachtung, dass selbst nach 50stündigem Kochen am Rückflusskühler absolut keine Einwirkung stattgefunden hatte. Sogar bei 100° wirkt Kalium im geschlossenen Rohre auf die ätherische Lösung nicht ein.

Magnesium zeigte nach 50 stündigem Kochen der absolut ätherischen Lösung ebenfalls keine Einwirkung. Bei der Destillation des Dibrombenzols über erhitztes Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre ging dasselbe mit Ausnahme einiger Tropfen Benzol, die erhalten wurden, ganz unverändert über. Nebenbei sei hier bemerkt, dass ich gleichzeitig die letzteren Versuche auch mit dem Paradibrombenzol anstellte und bei denselben die gleichen Beobachtungen machte. Die weiteren Versuche erstreckten sich deshalb nur darauf, die Entbromung des erhaltenen Orthokörpers $C_{78}H_{32}Br_2$ zu erreichen, was jedoch auch nicht gelungen ist. Der Körper wurde einestheils in einer Lösung von Benzol, der, ohne dass er ausgefällt wurde, beständig Alkohol zutropfelte, mit Natriumamalgam behandelt, andernteils mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre durch 20 Stunden auf 300° erhitzt. Im ersteren Falle war gar keine Einwirkung ersichtlich, im letzteren Falle wurde ein grauschwarzer amorpher Körper erhalten, der in keine einer näheren Untersuchung zugängliche Form zu bringen war. Eine vollständige Entbromung schien deshalb auch auf diese Weise ausgeschlossen, und es war daher nur noch meine Aufgabe, die von Goldschmiedt und mir aus der Analyse aufgestellten Molecularformeln durch Moleculargewichtsbestimmungen zu controliren, was mir ermöglicht war, nachdem Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt die Freundlichkeit hatte, mir die bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Natrium auf Meta- und Paradibrombenzol erhaltenen Körper zur Verfügung zu stellen. Die Bestimmungen wurden nach der Beckmann'schen Siedepunktmethode durchgeführt, als Lösungsmittel Benzol angewandt. In nachfolgender Tabelle sind die gemachten Beobachtungen zusammengestellt.

Berechnetes Molekulargewicht für $C_{78}H_{52}Br_2$: 1148.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunkts-erhöhung	Daraus berech-netes Molecular-gewicht
Orthoverbindung.				
13·38 g	0·2431 g	1·77	0·04°	1212
13·38	0·4624	3·45	0·085	1089
13·38	0·6839	5·11	0·115	1186
Metaverbindung.				
14·62 g	0·1634 g	1·11	0·02°	1188
14·62	0·2626	1·79	0·04	1198
14·62	0·4269	2·92	0·065	1199
Paraverbindung.				
12·57 g	0·1478 g	1·17	0·0275°	1141
12·57	0·2840	2·26	0·05	1206
12·57	0·4096	3·26	0·075	1160

Aus den angeführten Versuchen geht somit deutlich hervor, dass das Endreactionsproduct bei der Einwirkung von Natrium auf die drei isomeren Dibrombenzole aus drei isomeren Körpern von der Zusammensetzung $C_{78}H_{52}Br_2$ besteht. Warum in allen drei Reihen Substanzen gerade mit 13 Benzolkernen entstehen, ist eine Frage, die vorläufig offen bleiben muss.