

Synthetische Versuche haben die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigt.

Als wir zuerst α -Phenylnaphtylamin durch eine glühende Röhre leiteten, war unter den Reaktionsprodukten kein Körper aufzufinden, der mit dem Carbazol identisch ist. Es traten andere Substanzen auf, die wir später untersuchen werden. Wir wiederholten dann denselben Versuch mit β -Phenylnaphtylamin. Dasselbe lieferte in der That das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, unter denselben Bedingungen, unter denen Diphenylamin in Carbazol übergeht. Die Eigenschaften wie die analytischen Resultate beweisen die vollkommene Identität des synthetisch erhaltenen Körpers mit dem aus Theer isolirten. Wir schlagen für das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, den Namen Phenylnaphtylcarbazol als Derivat eines Phenylnaphtylins vor.

Vollkommen auflösen lässt sich bisher obige Formel nicht, da es noch festzustellen ist, welche Stellung die Bindstelle des Benzols und Naphtalins zu dem Stickstoff einnimmt und ob das Phenylnaphtalin der α - oder β -Reihe angehört. Hierzu fehlen uns vorläufig noch die Anhaltspunkte.

Die experimentellen Details unserer bisherigen Untersuchung werden wir in Kürze in Liebig's Annalen mittheilen.

568. C. Loring Jackson: Ueber die relative Ersetzbarkeit des Broms in den Monobrombenzylbromiden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]

(Eingegangen am 20. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor ungefähr drei Jahren habe ich die Beschreibung einer einzelnen Bestimmung der relativen Ersetzbarkeit des in der Seitenkette befindlichen Broms in den drei Brombenzylbromiden veröffentlicht¹⁾, um mir das weitere Fortsetzen dieser Arbeit vorzubehalten. Weitere Versuche haben aber bald die Unzuverlässigkeit der dort angegebenen Methode und die Unrichtigkeit der dadurch erhaltenen Zahlen ergeben. Die Arbeit ist seitdem verschiedener Umstände wegen sehr langsam fortgeschritten, und erst jetzt bin ich im Stande, eine Reihe von Resultaten, die ziemlich untereinander übereinstimmen, der Gesellschaft vorzulegen, welche durch folgende Methode erhalten wurden. Je 1 g Brombenzylbromid wurde in mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 10 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade sieben Minuten erhitzt; alsdann wurden 25 ccm einer warmen, gesättigten Lösung von Natriumacetat in neunundneunzigprocentigem Alkohol zugegossen, und nach einer bestimmten Zeit die Einwirkung durch Zugießen einer

¹⁾ Diese Berichte IX, 931.

bestimmten Menge Wasser, die zur Fällung aller organischen Stoffe hinreichte, unterbrochen. In der filtrirten Lösung wurde das gebildete Bromnatrium durch Volhard's vortrefflichen Schwefelcyanitrimethode bestimmt.

Nachdem zwei Versuche mit je zwei Portionen Parabrombenzylbromid die Brauchbarkeit der Methode gezeigt hatten, wurde die folgende Reihe von Bestimmungen ausgeführt.

Zeit in Minuten	Procent der ganzen Menge Brom aus		Meta- in Procent der entsprechenden Para-Zahl
	Para	Meta	
5	26.79	19.42	72
10	39.39	30.26	77
20	54.74	41.54	76
30	58.78	47.43	81
		Im Mittel	76.

Auch habe ich die Orthoverbindung in Arbeit genommen und Zahlen erhalten, die auf das Verhältniss Ortho: Para = 50:100 hinweisen; weil aber die Abweichungen von diesem Verhältniss mit der Aufbewahrungzeit des im Exsiccator stehendes Orthobrombenzylbromids stiegen, war ein freiwilliges Zersetzen der Substanz anzunehmen, welche Annahme durch zwei nach der Reihe von Versuchen ausgeführte Brombestimmungen bestätigt wurde, die zehn Procent zu wenig ergaben. Die Erklärung in welcher Weise diese Zersetzung vor sich geht, muss bis auf eine spätere Abhandlung aufgeschoben werden, aber es ist einleuchtend, dass diese Substanz (ein nicht unzersetzt destillirendes Oel) sich zu solchen Versuchen wenig eignet, und dass man keinen besonderen Werth auf das Verhältniss Ortho: Para = 50:100 legen kann.

Die eben gegebenen Zahlen wurden durch vier frühere Versuche welche mit Natriumacetat unter etwas verschiedenen und allerdings nicht so genauen Umständen angestellt waren und im Mittel Ortho: Meta: Para = 52:77:100 ergaben, bestätigt. Auch ein Versuch mit einer ganz verschiedenen Methode, d. h. Erhitzen der drei Brombenzylbromide mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 135°, und Bestimmung des gebildeten Bromwasserstoffs, hat das Verhältniss Ortho: Meta: Para = 54:76:100 geliefert.

Aehnliche Versuche mit den drei aromatischen Isomeren sind bis jetzt, so weit mir bekannt, nur in einem Falle angestellt worden. Post und Mertens¹⁾ bestimmten 1875 die Menge Bariumcarbonat, welche wässrige Lösungen der drei Nitrophenole aufzunehmen ver-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1549.

mögen und erhielten folgende Zahlen: Meta löste 0.3471 g Bariumcarbonat, Ortho 0.5637 g, Para 0.6044 g, die nicht mit den meinigen übereinstimmen, auch selbst in der Reihenfolge nicht. Ich werde zunächst Versuche derselben Art mit den Parachlor-, Parabrom- und Parajodbenzylbromiden anstellen.

Cambridge, Vereinigte Staaten von Amerika, October 1869.

569. E. Demole: Ueber die Constitution des Dibromäthylens.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

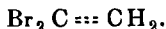
Soeben lese ich in diesen Berichten 1879, Heft 16, S. 2073 eine Arbeit von Herrn Anschütz über den nämlichen Gegenstand, womit sich gegenwärtige Mittheilung befasst.

Es existiren 2 Körper von der Formel $C_2H_2Br_2$, der eine ist Acetylendibromid und der andere Dibromäthylen.

Herr Anschütz beweist auf ziemlich zulässige Weise, dass das Acetylendibromid die symmetrische Constitution



besitzt, woraus er schliesst, dass das Dibromäthylen unsymmetrisch ist:



Diese Anschauungsweise ist nicht übel, scheint mir indessen unvollständig zu sein in Betreff der Constitution des Dibromäthylens, da diese nur auf ganz indirecte Weise bewiesen wird.

Uebrigens wird man durch folgende Thatsachen sehen, dass ich zu demselben Resultate gelange, wie Herr Anschütz, und zwar auf rein experimentellem Wege.

An und für sich ist die Constitution des Dibromäthylenderivates richtig, insofern dieselbe zur Erklärung der Oxydationserscheinung, welche dieser Körper unter dem Einflusse von freiem Sauerstoffe bei gewöhnlicher Temperatur erleidet, dienen kann.

Da ich von den Herren Friedel und Crafts die Erlaubniss erhalten habe, Dibromäthylen auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken zu lassen, ist es mir gelungen mit Bestimmtheit die asymmetrische Constitution des Dibromäthylens festzustellen.

Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen in Gegenwart von Chloraluminium.

Mittelst dieser schönen von Friedel und Crafts aufgefundenen Reaction konnten bei der Einwirkung obiger Körper die beiden Bromatome des Dibromäthylens durch Phenylgruppen ersetzt, und die beiden symmetrisch und asymmetrisch constituirten Körper

