

mögen und erhielten folgende Zahlen: Meta löste 0.3471 g Bariumcarbonat, Ortho 0.5637 g, Para 0.6044 g, die nicht mit den meinen 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.)

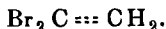
Soeben lese ich in diesen Berichten 1879, Heft 16, S. 2073 eine Arbeit von Herrn Anschütz über den nämlichen Gegenstand, womit sich gegenwärtige Mittheilung befasst.

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.

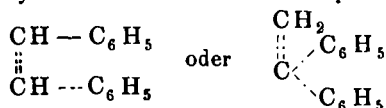
Uebrigens wird man durch folgende Thatsachen sehen, dass ich zu demselben Resultate gelange, wie Herr Anschütz, und zwar auf rein experimentellem Wege.

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



erhalten werden. Ausserdem hätte man auch noch Phenylderivate des Aethans (Triphenylderivate) erhalten können und zwar auf analoge Weise, wie dieses bei der Reaction von Benzol auf Aethylen in Gegenwart von Chloraluminium stattfindet.¹⁾

28 g reines Dibromäthylen (87—92° C) wurde in 150 g Benzol (Schmelzpunkt 5—6° C) aufgelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 40—50 g Chloraluminium nach und nach portionenweise versetzt. Die Reaction verläuft ziemlich ruhig und wird erst gegen das Ende, wenn die Temperatur sich etwas gesteigert hat, etwas lebhafter. Die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wurde behufs Absorption in Wasser geleitet.²⁾

Zur Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit während einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser behandelt, die kohlenwasserstoffhaltige Schicht getrennt und letztere auf dem Wasserbade vom Benzol befreit. Es hinterbleiben 2 Körper, wovon einer zwischen 170—190°, und der andere oberhalb 350° siedet.

Ersterer Körper, durch fractionirte Destillation gereinigt, siedet bei 174—176° C., und stellt eine syrupartige, bromfreie, farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die einen angenehmen Geruch besitzt, und selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht krystallisationsfähig ist.

Wasser löst den Körper nicht, dagegen Alkohol und Aether. Die Analyse der Verbindung ergibt die Formel $C_{14}H_{12}$, welche die des Stylbens oder Diphenyläthylens ist. Die übrigen Eigenschaften: Siedepunkt und Aggregatzustand stimmen mit denen des von Herrn Hepp beschriebenen Diphenyläthylens³⁾ überein.

Um einen Beweis von der asymmetrischen Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zu geben, wurde dieser mittelst Chromsäure zu Essigsäure oxydirt. Die Reaction ist sehr lebhaft und von reichlicher Kohlensäureentwicklung begleitet; nachdem letztere beendigt, wurde etwas überschüssiges Natriumcarbonat hinzugegeben, wobei sich Krystalle abschieden, welche abgepresst und nach vorherigem Trocknen bei 100° der Destillation unterworfen wurden. Es destillirt nur ein Körper (Siedepunkt 295—300° C.), der beim Erkalten plötzlich zu grossen, von rhombischen Prismen gebildeten Krystallen, die bei 48°

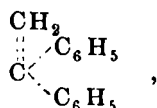
¹⁾ Balsohn, Bulletin de la Soc. chim. de Paris 1879, No. 12.

²⁾ Auf diese Weise erhält man 85 pCt. des Broms in Form von Bromwasserstoff. Indessen muss beachtet werden, dass diese Säure theilweise im Benzol aufgelöst bleibt und dass ferner wahrscheinlich während der Reaction Chloraluminium Salzsäure entwickelt.

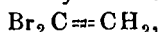
³⁾ L. Hepp, Diese Berichte VII, 1409 und Jahresbericht 1873, S. 377. -

schmelzen, erstarrt. Der so erhaltene Körper ist reines Benzophenon, dessen Formel sich übrigens auch aus den Analysen ergeben hat.

Der zwischen $274=276^{\circ}$ C. siedende Kohlenwasserstoff ist somit asymmetrischer Stylylen,



das entschieden auch aus dem asymmetrischen Dibromäthylen,

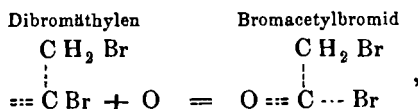


entsteht, so dass die Constitution dieses Körpers definitiv bestimmt ist. Was den Körper anlangt, dessen Siedepunkt oberhalb 350° liegt und der sich ebenfalls bei der Einwirkung von Benzol auf Dibromäthylen in Gegenwart von Chloraluminium bildet, so ist es mir noch nicht gelungen, denselben im reinen Zustande zu erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe eines der Triphenyläthane oder auch ein Gemisch der beiden Isomeren ist.

Nächstens hoffe ich einige Versuche über die Oxydation des Dibromäthylens mittelst freiem Sauerstoff mittheilen zu können, um meine früher ausgesprochene Ansicht hierüber definitiv festzustellen oder gänzlich umzustürzen.

Ohne vorläufig über diese Frage entscheiden zu wollen, möchte ich zum Schlusse noch folgende Bemerkung machen:

Da es bewiesen ist, dass im Dibromäthylen die beiden Bromatome nur an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so scheint es mir von nun an gerathen, die Fittig'sche Anschauungsweise ¹⁾, nach welcher das Dibromäthylen 2 freie Valenzen besitzt und sich folgendermassen mit Sauerstoff verbindet



wegzulassen.

Die Erklärung dieser Oxydationserscheinung war sicher äusserst einfach, es ist aber nicht mehr möglich, derselben Rechnung zu tragen.

Genf, den 22. November 1879.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 176.