

Hydrozimtsäure<sup>1)</sup>, die große Farberhöhung der Polymeren. Auch die Truxillsäuren absorbieren selektiv; ihre kleinen Bänder sind aber untereinander noch ähnlicher als bei den Monomeren, so daß auf eine Stereoisomerie der Polymeren geschlossen werden darf. Ich hoffe, baldigst über die Ergebnisse weiterer Versuche berichten zu können.

### 113. J. Narbutt: Die Schmelzpunkte, sowie einige Lichtbrechungskoeffizienten und spezifische Gewichte einer Reihe von Dihalogen-benzolen.

(Eingegangen am 2. August 1918.)

An einem möglichst gut gereinigten Versuchsmaterial wurden Bestimmungen von Schmelzpunkten, Lichtbrechungskoeffizienten und spezifischen Gewichten ausgeführt und aus den beiden letzteren die Molekularrefraktionen berechnet. Da der Reinheitsgrad der Substanzen in den allermeisten Fällen ein recht befriedigender war, so ist es wohl gestattet, den Messungen einen höheren Grad von Genauigkeit zuzuschreiben und die in einer schwer zugänglichen Zeitschrift<sup>2)</sup> verstreuten Resultate zu sammeln und besonders zu publizieren. Die bis zur zweiten Hälfte des Jahres 1914 von anderen Autoren veröffentlichten, oft sehr stark von einander und von den von mir erhaltenen abweichenden Daten sind in meiner früheren Abhandlung zu finden (l. c.); die spätere Literatur konnte nur unvollständig erhalten und berücksichtigt werden.

Vor der Besprechung der einzelnen Verbindungen wollen wir ganz kurz die angewandten Reinigungs- und Beobachtungsmethoden betrachten.

Im ersten Reinigungsstadium wurde entweder Wasserdampf-Destillation unter Zusatz von Chemikalien und ohne solchen oder Fraktionierung unter vermindertem Druck in einem Strom vollkommen trocknen Kohlendioxyds angewandt. Im zweiten Stadium wurden einige Substanzen, welche bei Zimmertemperatur fest sind, nur mit Lösungsmitteln behandelt; andere, die auch unterhalb Zimmertempe-

<sup>1)</sup> Vergl. Baly und Collie, Soc. 87, 1332 [1905]; Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 58 [1910]; Stobbe und Ebert, B. 44, 1290 [1911]. Die ebenfalls selektiv absorbierende Hydro-zimtsäure ist aber noch licht-durchlässiger als die Truxillsäuren; ihre Absorption beginnt erst bei einer Schichtdicke {von etwa 11 mm  $n_{10}$ -Lösung. Ich werde in einer späteren Abhandlung noch eingehender auf diesen Vergleich einzugehen haben.

<sup>2)</sup> Schriften d. Naturf.-Gesellsch. bei d. Kaiserl. Universität Jurjeff, XXIII, 70 u. f. [1916].

ratur flüssig sind, ließ man mehrmals langsam in einem Bade, dessen Temperatur nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz lag, teilweise erstarren und entfernte jedesmal den flüssigen Teil. In einzelnen Fällen wurden die beiden letzten Methoden kombiniert, und in noch anderen Fällen folgte der Behandlung mit Lösungsmitteln Sublimieren in einem Strome ganz trockenen Kohlendioxyds unter vermindertem Drucke in einem einfachen Apparat. Nach der Anwendung von Lösungsmitteln wurden alle Präparate durch monatelanges Liegenlassen über Chlorcalcium im Vakuum-Exsiccator unter beständigem Absaugen vom Lösungsmittel befreit. Nach der Wasserdampf-Destillation wurden die flüssigen Substanzen durch hinzugegebenes, in Stangenform geschmolzenes Calciumchlorid entwässert.

Die Substanzen konnten als genügend rein angesehen werden, wenn durch weiteres Reinigen ihre Erstarrungstemperaturen sich nicht mehr ändern ließen oder die mittleren spezifischen Wärmen, gemessen zwischen zwei Temperaturen, von denen eine in der Nähe des Schmelzpunktes lag, konstant blieben.

Die Erstarrungstemperaturen (Schmelzpunkte) wurden folgendermaßen bestimmt: Wenn sie bei Zimmertemperatur oder höher lagen, wurden die Substanzen in ein Jenesser Reagirrohr, dessen Länge 15 cm und innere Weite 1.5 cm betrug, geschüttet und geschmolzen, und das Reagirrohr dann in ein 2.2 cm weites, worin es durch einen Korkring festgehalten wurde, geschoben. Das äußere Reagirrohr tauchte in ein Wasser- oder Ölbad von 2–3 l Inhalt, welches mittels eines schraubenförmigen Glasrührers gut durchgerührt wurde und dessen Temperatur  $4-6^{\circ} \pm \frac{1}{2}^{\circ}$  unter der zu bestimmten Erstarrungstemperatur gehalten wurde. Im inneren Rohr befanden sich außer der Substanz, welche im geschmolzenen Zustande stets eine Schichthöhe von 4.5 cm hatte, ein ringförmiger Platinrührer mit Glasgriff und ein in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteiltes, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin geeichtes Thermometer von Fueß. (Zu den Messungen wurde für das Intervall  $-30^{\circ}$  bis  $+130^{\circ}$  ein Thermometersatz, bestehend aus 4 Thermometern, benutzt; dadurch konnten längere, herausragende Quecksilberfäden vermieden werden.) Es wurden stets ganze Abkühlungskurven aufgenommen und die Beobachtungsreihen mehrmals wiederholt; die Mittel aus den beobachteten Maximaltemperaturen entsprachen dann, nach Anbringung der entsprechenden Korrekturen, den Erstarrungstemperaturen (Schmelzpunkten). Die einzelnen unkorrigierten Maximaltemperaturen differierten bei den gut gereinigten Substanzen nur um die Thermometerablesungsfehler ( $0.02^{\circ}$ ).

Die unterhalb Zimmertemperatur erstarrenden Substanzen wurden in einem schmalen Beckmann-Rohr mit Schutzhülle mit einem Thermometer von Fieß untersucht. Die Kühlung der Badflüssigkeit (etwa 40-proz. Alkohol) in einem Dewar-Gefäß von ca. 1 l Inhalt wurde durch Einwerfen von Stückchen festen Kohlendioxyds bewerkstelligt und die gewünschte Badtemperatur etwa  $5-7^{\circ} \pm \frac{1}{2}^{\circ}$  unter der jeweiligen zu messenden Erstarrungstemperatur gehalten. Das vorhin von den Beobachtungen Gesagte hat auch hier Gültigkeit, und es ist nur hinzuzufügen, daß alle Vorsichtsmaßregeln, welche bei der genauen Bestimmung von Erstarrungstemperaturen, die unterhalb Zimmertemperatur liegen, unerlässlich sind, getroffen wurden.

Die erzielte Genauigkeit der Temperaturbestimmungen beträgt wohl nirgends weniger als  $\pm 0.1^{\circ}$ .

Die Bestimmungen der Lichtbrechungskoeffizienten wurden mit dem bequem zu handhabenden und ziemlich genauen Abbéschen Refraktometer für die Natriumlinie ( $n_D$ ) ausgeführt. Als Eichflüssigkeit diente Wasser, für dessen  $n_D^{17.3}$  der völlig richtige Wert 1.3331<sup>1)</sup> erhalten wurde. Die Temperaturschwankungen betrugen kaum  $0.1^{\circ}$ . Aus zwei Beobachtungen wurde das Mittel gezogen; die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen ist  $\pm 0.0002-3$ .

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts wurden mit dem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer gemacht, wobei alle erforderlichen Korrekturen angebracht wurden<sup>2)</sup>. Die Temperatur konnte hier leicht bis einige Hundertstelgrade genau geregelt werden. Der Inhalt des Pyknometers betrug ca. 10 ccm und wurde durch Auswägen mit destilliertem Wasser bestimmt. Die Genauigkeit der stets aus zwei Messungen erhaltenen Mittelwerte beträgt  $\pm 0.0001-2$ .

*p*-Dichlor-benzol von Kahlbaum erstarrte bei  $+52.7^{\circ}$ . Nach einer Wasserdampf-Destillation und dreimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (von Kahlbaum) wurde es bei  $45^{\circ}$  unter 15 mm Quecksilberdruck sublimiert. Die so gereinigte Substanz bestand aus vollkommen durchsichtigen, farblosen Krystallen, die zu einer farblosen Flüssigkeit schmolzen, welche bei  $+52.9^{\circ}$  erstarrte<sup>3)</sup>.

*o*-Dichlor-benzol von Kahlbaum wurde zweimal unter 49 mm Quecksilberdruck fraktioniert, wonach es bei  $-17.5^{\circ}$  erstarrte. Dann

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 11. Aufl., 712.

<sup>2)</sup> Dasselbst, 74.

<sup>3)</sup> J. D. Canwood und W. S. Turner (Soc. 107, 276-282) fanden (nach einem Referat im Zentralblatt) in neuester Zeit für *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> den Schmp.  $2.51^{\circ}$ , der sicher zu niedrig ist. Vergl. meine Abhandlung, l. c., 72.

ließ man zweimal hintereinander einen Teil der Substanz sehr langsam im Beckmann-Rohr aus dem Schmelzfluß erstarren und goß den flüssig gebliebenen Teil ab. Die Erstarrungstemperatur (Schmelzpunkt) der im flüssigen und festen Zustande farblosen Substanz betrug wiederum  $-17.5^{\circ}$ . Der Lichtbrechungskoeffizient ( $n_D$ ) wurde bei  $+17.0^{\circ}$  gleich 1.5524 gefunden. Das spezifische Gewicht ( $d$ ) betrug bei  $+15.0^{\circ}$  1.3104 und bei  $20.0^{\circ}$  1.3048. Die Molekularrefraktion (M.-R.) berechnet sich aus der Formel  $\frac{\mu}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  zu 35.92.

*m*-Dichlor-benzol von Kahlbaum wurde genau wie unter *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> angegeben gereinigt. Der Schmelzpunkt der im festen und flüssigen Zustande farblosen Substanz war vor und nach dem Ausfrieren  $-24.4^{\circ}$ ;  $n_D^{17.3} = 1.5472$ ;  $d_4^{15.0} = 1.2937$  und  $d_4^{20.0} = 1.2881$ ; M.-R. = 36.11.

*p*-Chlor-brom-benzol wurde von mir aus reinem *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH<sub>2</sub> (von Kahlbaum) dargestellt und enthielt zuerst eine grün und eine gelb gefärbte Verunreinigung. Nach einmaliger Wasserdampf-Destillation aus verdünnter Schwefelsäure und zweimaliger aus verdünnter Natronlauge wurde die Verbindung viermal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zuletzt bei  $+60^{\circ}$  unter 15 mm Quecksilberdruck sublimiert. Der farblose Schmelzfluß erstarrte bei  $+64.6^{\circ}$  zu einer farblosen durchsichtigen Krystallmasse.

*o*-Chlor-brom-benzol wurde von mir aus reinem *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH<sub>2</sub> (von Kahlbaum) dargestellt. Die Reinigung erfolgte zuerst durch Wasserdampf-Destillationen, einmal aus verdünnter Schwefelsäure und zweimal aus verdünnter Natronlauge, dann durch zweimaliges Fraktionieren unter 17 mm Quecksilberdruck und zuletzt durch zweimaliges Ausfrierenlassen. Der Schmelzpunkt war nach dem Ausfrieren derselbe wie vorher. Das *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClBr ist im flüssigen und festen Zustande farblos. Schmp.  $-12.6^{\circ}$ ;  $n_D^{17.3} = 1.5821$ ;  $d_4^{15.0} = 1.6511$  und  $d_4^{20.0} = 1.6444$ ; M.-R. = 38.77.

*m*-Chlor-brom-benzol wurde von mir aus reinem *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.NH<sub>2</sub> (von Kahlbaum) zubereitet und wie *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClBr gereinigt. Das farblose flüssige *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClBr erstarrte bei  $-21.2^{\circ}$  zu einer weißen Krystallmasse;  $n_D^{17.1} = 1.5773$ ;  $d_4^{15.0} = 1.6365$  und  $d_4^{20.0} = 1.6297$ ; M.-R. = 38.85.

*p*-Dibrom-benzol von Kahlbaum erstarrte bei  $+86.8^{\circ}$ . Es wurde einmal aus verdünnter Schwefelsäure und zweimal aus verdünnter Natronlauge mit Wasserdampf destilliert; nachher wurde es dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ganz farblose, fast

durchsichtige Krystalle, deren farbloser Schmelzfluß bei  $+86.9^{\circ}$  erstarrte.

*o*-Dibrom-benzol wurde von mir aus reinem *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.NH<sub>2</sub> (von Kahlbaum) zubereitet und wie *o*-Chlor-brom-benzol gereinigt; nur das Ausfrieren erfolgte dreimal, ohne jedoch die Verunreinigungen ganz zu entfernen. Vor dem Ausfrieren erstarrte die Substanz bei  $+1.6^{\circ}$ . Nach dem letzten Umkrystallisieren aus dem Schmelzfluß, welcher kaum merklich gefärbt war, hatte sie den Schmp.  $+1.8^{\circ}$ ;  $n_D^{17.4} = 1.6117$ ;  $d_4^{15.0} = 1.9633$  und  $d_4^{20.0} = 1.9557$ ; M.-R. = 41.83.

*m*-Dibrom-benzol wurde gleichfalls von mir aus reinem *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br.NH<sub>2</sub> (von Kahlbaum) dargestellt und ebenso wie *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ClBr gereinigt. Die Erstarrungstemperatur der im festen und flüssigen Zustande farblosen Substanz war vor und nach zweimaligem Auskrystallisieren dieselbe. Schmp.  $-6.9^{\circ}$ ;  $n_D^{17.4} = 1.6083$ ;  $d_4^{15.0} = 1.9599$  und  $d_4^{20.0} = 1.9523$ ; M.-R. = 41.71.

*p*-Brom-jod-benzol von Kahlbaum erstarrte bei  $+89.8^{\circ}$ . Es wurde je zweimal mit Wasserdampf aus verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge destilliert. Das zwischen Filtrierpapier getrocknete Präparat wurde zweimal aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und frisch über Natrium destilliertem Äther (von Kahlbaum) und danach einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle waren farblos und durchsichtig, der Schmelzfluß farblos. Schmp.  $+90.1^{\circ}$ .

*o*-Brom-jod-benzol von Kahlbaum war gelb bis rosa gefärbt und erstarrte bei  $+0.1^{\circ}$ . Nachdem es je einmal aus verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge mit Wasserdampf destilliert worden war, erfolgte die weitere Reinigung nach dem Vorgange von H. Block<sup>1)</sup>, wobei als Thermostat ein mit Eis gefülltes Dewar-Gefäß diente. Nach achtmaligem Umkrystallisieren aus dem Schmelzfluß wurde eine Substanz mit konstanter Erstarrungstemperatur erhalten, welche in festem und flüssigem Zustande farblos war<sup>2)</sup>. Wie ich in meiner Abhandlung, l. c. 106, gestützt auf kalorimetrische Messungen, dargelegt habe, existiert das *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrJ in zwei Modifikationen, von

<sup>1)</sup> H. Block, Ph. Ch. 78, 385 [1911].

<sup>2)</sup> Die Brom-jod- und Dijod-benzole, am raschesten die niedrig schmelzenden Isomeren und von diesen wiederum am leichtesten die *ortho*-Isomeren, werden, besonders in Gegenwart des Sauerstoffs der Luft, vom Licht (auch diffus) zersetzt. Dabei färben sich die *ortho*-Verbindungen rosa, die *meta*-Verbindungen gelblich.

denen die beständige bei  $+2.1^{\circ}$  erstarrt<sup>1)</sup>. Ferner möge noch hinzugefügt werden, daß  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrJ}$  sich sehr gut unterkühlen läßt und Unterkühlungen bis zu  $80^{\circ}$  unter den Schmelzpunkt gelingen.

*m*-Brom-jod-benzol von Kahlbaum war dunkelgelb gefärbt. Nach einmaliger Wasserdampf-Destillation aus verdünnter Schwefelsäure und zweimaliger aus verdünnter Natronlauge war die Substanz noch hellgelb gefärbt und erstarrte bei  $-9.6^{\circ}$ . Nach fünfmaligem Ausfrieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr, doch bestand eine ganz schwach gelbliche Färbung der flüssigen Verbindung auch noch nach zehnmaligem Umkrystallisieren aus dem Schmelzfluß. Das Präparat war, wie die nachträgliche Bestimmung der spezifischen Wärme der festen Substanz zeigte, noch als deutlich verunreinigt anzusehen. Schmp.  $-9.3^{\circ}$ .

*p*-Dijod-benzol von Kahlbaum, welches bei  $+128.7^{\circ}$  erstarrte, wurde zweimal mit Wasserdampf überdestilliert und einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dann wurde die Substanz aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und frisch über Natrium destilliertem Äther und ferner fünfmal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzfluß der erhaltenen farblosen, vollkommen durchsichtigen Krystalle war farblos. Schmp.  $+129.0^{\circ}$ .

*o*-Dijod-benzol von Kahlbaum war hellrosa gefärbt. Es wurde mit Wasserdampf einmal aus verdünnter Schwefelsäure, einmal aus verdünnter Natronlauge, einmal aus reinem Wasser überdestilliert, nach langem Trocknen unter 15 mm Quecksilberdruck fraktioniert und schließlich nach H. Block (l. c.) siebenmal aus dem Schmelzfluß umkrystallisiert. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle gaben beim Schmelzen eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Schmp.  $+23.4^{\circ}$ .

*m*-Dijod-benzol von Kahlbaum war in geschmolzenem Zustande intensiv gelb gefärbt. Nach zweimaliger Wasserdampf-Destillation wurde das erhaltene Produkt einmal aus absolutem Alkohol, danach aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther und dann wieder zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Nach langem Trocknen wurde nach H. Block (l. c.) die Substanz fünfzehnmal aus dem Schmelzflusse umkrystallisiert; aber auch dann blieb noch eine ganz geringe Gelbfärbung der geschmolzenen Substanz zurück (sie war übrigens nur bei besonders günstiger Beleuchtung wahrzunehmen). Die Krystallblättchen waren vollkommen weiß und

<sup>1)</sup> Nach einem Referat im Zentralblatt fand A. F. Holleman, R. 34, 204 (welche Arbeit mir nicht zugänglich war), in neuester Zeit für ein schwach gelb gefärbtes Präparat den Schmp.  $+5.0^{\circ}$ . Möglicherweise handelt es sich hier um einen Druckfehler.

von schönem, seidigem Glanze. Die kalorimetrische Untersuchung ergab eine vollkommene Reinheit der Substanz. Schmp. + 34.2°.

Im Anschluß bringe ich eine tabellarische Übersicht über die von mir gemessenen physikalischen Größen.

	Schmp.	$d_4^{15.0}$	$d_4^{20.4}$	$n_D$	M.-R. gef.	M.-R. ber. <sup>1)</sup>
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	+ 52.9°					
<i>o</i> - »	— 17.5°	1.3104	1.3048	1.5524 (17.0°)	35.92	} 36.04
<i>m</i> - »	— 24.4°	1.2937	1.2881	1.5472 (17.3°)	36.11	
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClBr	+ 64.6°					
<i>o</i> - »	— 12.6°	1.6511	1.6444	1.5821 (17.3°)	38.77	} 38.94
<i>m</i> - »	— 21.2°	1.6365	1.6297	1.5773 (17.1°)	38.85	
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	+ 86.9°					
<i>o</i> - »	+ 1.8°	1.9633	1.9557	1.6117 (17.4°)	41.83	} 41.84
<i>m</i> - »	— 6.9°	1.9599	1.9523	1.6083 (17.4°)	41.71	
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> BrJ	+ 90.1°					
<i>o</i> - »	+ 2.1°					
<i>m</i> - »	— 9.3°					
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> J <sub>2</sub>	+ 129.0°					
<i>o</i> - »	+ 23.4°					
<i>m</i> - »	+ 34.2°					

Schließlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß sich die Verbindungen der *meta*-Reihe durch ihren Geruch sehr stark von denen der *ortho*- und *para*-Reihe unterscheiden, und daß die Verbindungen der *ortho*-Reihe wiederum deutlich anders riechen als diejenigen der *para*-Reihe. Diese Regelmäßigkeit beschränkt sich übrigens nicht auf die untersuchten Dihalogen-benzole, sondern scheint allgemein für genügend intensiv riechende Bisubstitutionsprodukte des Benzols zu gelten, und wir können beispielsweise ohne weiteres von einer reinen Substanz, von der wir nicht einmal wissen, ob sie ein Dihalogen- oder ein Dinitro-benzol ist, angeben, ob sie eine *para*-, *ortho*- oder *meta*-Verbindung ist.

Dorpat, im Juli 1918.

<sup>1)</sup> W. A. Roth und F. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, 128—131 [1911].

### Berichtigung.

Jahrg. 52, S. 654, Anm. 2, statt »C. r. 150, 1403« lies: »C. r. 140, 1403«.