

#### 64. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen beim Bromiren aromatischer Verbindungen.

(Auszug aus der im XIII. Bande der Berichte der Krakauer Akademie der Wissenschaften gedruckten Arbeit.)

##### Erste Mittheilung.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer unter dem Titel »Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme« verfassten Abhandlung (diese Berichte XVII, 2922) habe ich bewiesen, dass bei der Einwirkung von Brom auf rohes Bromtoluol, oder auf eine chloroformische Lösung reinen Parabromtoluols sich sogar bei 0° C. das Parabrombenzylbromid bildet, dass also die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Brom in der Seitenkette des Parabromtoluols auch ohne Mitwirkung der Wärme erfolgt. Ich habe zugleich erwähnt, dass die genannte Reaktion langsam im zerstreuten Tageslichte von Statten geht, und viel rascher im direkten Sonnenlichte. Beim näheren Studium dieser Einwirkung kam ich nun zur Ueberzeugung, dass dieselbe wirklich nur durch das Licht bedingt wird. Wenn man nämlich reines Bromtoluol in chloroformischer Lösung auch mit ganz kleinen Mengen von Brom färbt (zum Beispiel durch Einblasen von Bromdämpfen in das die genannten Substanzen enthaltende Gefäss), und an einem vollkommen dunklen Orte stehen lässt, so bemerkt man auch nach tagelangem Stehen keine Spur einer chemischen Reaktion. Diese tritt aber allsogleich ein, wenn man die Probe an's Licht bringt, und zwar entfärbt sie sich desto schneller, je stärker das Licht ist, unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Auch wenn die Reaktion auf die genannte Weise einmal eingeleitet ist, geht sie bei abermaligem Versetzen der Probe mit Bromdämpfen nicht von Statten. In derselben Richtung verläuft die Reaktion wohl auch in der Wärme entsprechend dem Beilstein'schen Reaktionsprinzip, das dabei entstehende Produkt ist aber bei weitem nicht so rein, wie man es am Licht erhält, so dass hier die Wirkung der Wärme vielmehr nur als Surrogat der Wirkung des Lichtes anzusehen ist. Gelegentlich will ich hier noch erwähnen, dass man das Parabrombenzylbromid in zolllangen und dicken, wasserhellen Prismen erhält, wenn man das Einwirkungsprodukt von 1 Molekül Brom auf rohes Bromtoluol längere Zeit stehen lässt. Mit der Untersuchung der vom Parabrombenzylbromid durch Ausfrieren befreiten Mutterlauge, welche möglicherweise das Orthobrombenzylbromid enthält, sowie mit der Untersuchung der Einwirkung

von Brom auf reines Bromtoluol, bin ich eben beschäftigt, und hoffe darüber bald näheres mittheilen zu können.

Besonders interessant ist der Einfluss des Lichtes bei der Einwirkung von Brom auf das Aethylbenzol; dieser Kohlenwasserstoff ist nämlich in dem erwähnten Falle nicht nur in hohem Grade gegen Licht empfindlich, sondern liefert sogar je nach der Stärke des mitwirkenden Lichtes verschiedene Bromsubstitutionsprodukte. Fittig's Angaben über die Bildung des Parabromäthylbenzols durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol fand schon Thorpe nicht bestätigt, indem er bewiesen hatte, dass das Einwirkungsprodukt von 1 Molekül Brom auf kalt gehaltenes Aethylbenzol sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke vollständig zersetzt, und nur bei einem Drucke von 500 mm bei 148—152° C. übergeht. Weil das Produkt sich beim Erwärmen mit Wasser auf 200° C. in Metastyrol und Bromwasserstoff zersetze, und auch mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat oder Ammoniak leicht das Brom abgab, so kam Thorpe zum Schlusse, dass das Bromatom sich in der Seitenkette des in Rede stehenden Körpers befindet, und dass Fittig's Angaben davon herrühren, dass derselbe mit jodhaltigem Brom einwirkte. Ich fand die Angaben Thorpe's im Wesentlichen bestätigt. Ohne Zusatz von Jod substituiert Brom den Wasserstoff nur in der Seitenkette des Aethylbenzols auch bei 0° C., ich muss aber hervorheben, dass diese Substitution nur unter Mitwirkung des Lichtes erfolgt. Wenn man nämlich Aethylbenzol auch mit einer ganz geringen Menge von Brom färbt und an einem vollkommen dunklen Orte stehen lässt, so bemerkt man auch nach langer Zeit nicht die geringste Spur einer Einwirkung, sobald man aber die Probe ans Licht bringt, tritt die Reaktion rasch ein, die Probe entfärbt sich allsogleich, als wenn man Brom abgeblasen hätte. Dasselbe beobachtet man auch beim Beleuchten der Probe mit Magnesiumlicht. Lässt man nun 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Aethylbenzol im zerstreuten Tageslichte auch bei 0° C. einwirken, indem man Brom tropfenweise zu Aethylbenzol hinzufließen lässt, so bekommt man nach Auswaschen und Trocknen des Produktes eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem und, zugleich etwas angreifendem Geruch, welche bei —20° C. nicht erstarrt. Bei der Destillation geht sie bei 140—190° C. über unter fortwährender Austossung von Bromwasserstoffdämpfen, und in der Retorte bleibt ein dickflüssiger, dunkel gefärbter Rückstand. Ebenso verhält sich das Produkt auch bei wiederholter Destillation, es lässt sich kein bromhaltiger Körper von constantem Siedepunkte daraus isoliren. Die bei 140—160° C. übergelenden Antheile verbinden sich direkt mit Brom und erstarren bald, und der auf diese Weise entstehende feste Körper erwies sich als reines Bibromstyrol. Dasselbe Einwirkungsprodukt von Brom auf Aethylbenzol zersetzt sich auch sehr leicht beim Er-

wärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat unter Ausscheidung von Bromkalium. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich daraus eine gelbliche Flüssigkeit, welche grösstentheils bei 140—170° C. übergeht, und sich mit Brom direkt zu Bibromstyrol verbindet. Der nach wiederholtem Fraktioniren bei 180—190° C. übergehende Antheil verbindet sich nicht mit Brom und ist wahrscheinlich der von Thorpe untersuchte Styrolyläthyläther.

Gemäss den angeführten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Aethylbenzol unter Mitwirkung des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur, und sogar bei 0° C., die Substitution des Wasserstoffatoms in der Seitenkette erfolgt, dass also dabei eine Verbindung von der Constitution  $C_6H_5---C_2H_4Br$  entsteht. Dieselbe erwies sich nun vollkommen identisch mit dem  $\alpha$ -Phenylbromäthyl, welches bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf siedendes Aethylbenzol sich bildet, und dessen Constitution von Radziszewski ermittelt wurde. Ich habe nämlich nach dem von Radziszewski befolgten Verfahren das in Rede stehende Produkt in essigsaurer Lösung mit Silberacetat behandelt; der auf diese Weise erhaltene Essigäther siedete genau bei der von Radziszewski angegebenen Temperatur von 213—216° C., indem er sich dabei theilweise in Styrol und Essigsäure zersetzte. Nach dem Verseifen mit einer wässrigen Lösung von Natronhydrat, welche mit einer geringen Menge von Alkohol versetzt war, erhielt ich den bei 202—204° C. siedenden Phenylisooäthylalkohol, neben ganz geringen Mengen erst über 270° C. siedender Produkte, und wiewohl ich eine ziemlich bedeutende Menge des Produktes auf diese Weise verarbeitet hatte, konnte ich dabei die Anwesenheit des normalen Phenyläthylalkohols nicht konstatiren. Auch durch Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung lieferte die genannte Bromverbindung das von Radziszewski und dann von Engler und Bethge dargestellte Dimethyldiphenyläthan, welches genau den Schmelzpunkt 123.5° C. zeigte. Ich habe auch das Aethylbenzol mit 1 Molekül Brom im direkten Sonnenlichte behandelt, die Reaktion verlief dabei äusserst schnell, sogar stürmisch, beim Eintröpfeln von Brom trat die Entfärbung augenblicklich ein, und das Einwirkungsprodukt lieferte beim Behandeln mit Natrium ebenfalls das bei 123.5° C. schmelzende Dimethyldiphenyläthan. Aus den angeführten Beobachtungen folgt also, dass beim Behandeln des Aethylbenzols mit 1 Molekül Brom sowohl im zerstreuten Tageslichte, als auch im direkten Sonnenlichte, auch bei 0° C. die Substitution des Wasserstoffs in der Seitenkette erfolgt, und zwar an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatom, es bildet sich also unter den angeführten Bedingungen das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl  $C_6H_5---CHBr---CH_3$ . Das  $\beta$ -Phenylbromäthyl von der Constitution  $C_6H_5---CH_2---CH_2Br$  entsteht dabei nicht.

Ein noch grösseres Interesse bietet nun das zweite Bromatom, welches man in das Molekül des  $\alpha$ -Phenylbromäthyls einführt; es entstehen nämlich je nach den Bedingungen, unter welchen die Substitution erfolgt, auch ganz verschiedene Produkte. Behandelt man das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl mit 1 Molekül Brom, oder auch das Aethylbenzol direkt mit 2 Molekülen Brom im direkten Sonnenlichte, so erfolgt die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch Brom schwieriger als die des ersten, geht aber doch ziemlich rasch von Statten, und es bildet sich eine wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Bei der Destillation zersetzt sie sich vollständig, geht bei 180—250° C. über, unter fortwährender Austossung von Bromwasserstoff, und im Kolben bleibt ein dunkel gefärbter Rückstand. Ebenso verhält sie sich auch bei wiederholter Destillation. Weil das genannte Produkt sich sogar bei längerem Stehen in verschlossenen Gefässen langsam unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt und nicht in chemisch reinem Zustande erhalten werden konnte, habe ich es nur nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium analysirt, und eine nach K. E. Schulze's Methode durch Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung ausgeführte Brombestimmung ergab mit der Formel  $C_8H_8Br_2$  übereinstimmende Resultate (gefunden 59.4, berechnet 60.6 pCt. Br.). Das Produkt ist also isomer mit Bibromstyrol, und beide Bromatome befinden sich in der Seitenkette. Weil nun das Bibromstyrol unzweifelhaft die Constitution



besitzt, und das erwähnte Produkt aus dem  $\alpha$ -Phenylbromäthyl entsteht, so muss ihm die Constitution  $C_6H_5---CBr_2---CH_3$  zukommen. Es ist also das Phenylbromacetol, analog dem von Friedel durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetophenon dargestellten Phenylchloracetol. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, und das so erhaltene Produkt besitzt einen starken angreifenden Geruch, der wahrscheinlich von dem  $\alpha$ -Bromstyrol  $C_6H_5---CH=CHBr$  herrührt. Diese Zersetzung kann aber nichts gegen die obige Constitution des Phenylbromacetols beweisen, vielmehr verhält es sich dabei ganz analog zu Friedel's Phenylchloracetol, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali auch das  $\alpha$ -Chlorstyrol liefert. Ueberhaupt ist die chemische Literatur des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromstyrols ziemlich unklar, es ist nämlich wohl möglich, dass dem  $\alpha$ -Bromstyrol die Constitution  $C_6H_5---CBr=CH_2$  zukommt, wie es schon Erlenmayer für das  $\alpha$ -Chlorstyrol hervorgehoben hatte (diese Berichte XII, 1609). Hoffentlich wird es mir gelingen durch eingehendes Studium der Zersetzungsprodukte des Phenylbromacetols, sowie anderer Bromsubstitutionsprodukte des Aethylbenzols die Frage zu lösen, ich kann schon jetzt erwähnen, dass das Phenylbromacetol auch das dritte Bromatom auf-

nimmt, aber erst beim Erwärmen im Wasserbade und im direkten Sonnenlichte.

Behandelt man das  $\alpha$ -Phenylbromaethyl mit 1 Molekül Brom (oder das Aethylbenzol direkt mit 2 Molekülen Brom) im zerstreuten Tageslichte, so wird das zweite Bromatom nur ziemlich langsam aufgenommen, und die Reaction endigt erst nach etwa 24 Stunden. Noch vor beendigter Einwirkung scheidet sich aus dem Produkte eine bedeutende Menge eines festen Körpers, so dass man schwerlich die Reaction bei 0° C. gleichmässig bis ans Ende führen kann, dazu muss man die breiige Masse durch lauwarmes Wasser im flüssigen Zustande erhalten. Der feste Körper erwies sich vollkommen identisch mit Bibromstyrol, daneben entsteht aber etwa zur Hälfte eine ölige Flüssigkeit, die unzweifelhaft das Phenylbromacetol ist. Ich habe nun den Versuch in der Weise abgeändert, dass ich das am Licht und bei 0° C. dargestellte  $\alpha$ -Phenylbromäthyl bei Abschluss des Tageslichtes (der Einfluss des Gaslichtes ist dabei nicht bemerkbar), aber beim Erwärmen im Wasserbade mit 1 Molekül Brom behandelte. Die Einwirkung verlief ziemlich rasch, auch das Produkt erstarrte nach dem Abkühlen vollständig zu einer harten Masse von Krystallen. Nach freiwilligem Verdampfen eines kleinen Ueberschusses von Brom war das Produkt vollkommen weiss, und erwies sich als reines Bibromstyrol. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um es in einem vollkommen reinen Zustande zu erhalten. Es schmilzt dann bei 72.0—72.5° C. (nach älteren Angaben bei 68—69° C.). Hier kann also die Wärme nicht mehr als Surrogat des Lichtes betrachtet werden, bei Mitwirkung der Wärme erfolgt nämlich die Substitution des zweiten Wasserstoffatoms durch Brom an dem vom Benzolkern entfernteren Kohlenstoffatom der Seitenkette, wie dies theilweise schon im zerstreuten Tageslichte geschieht. Ich bin gegenwärtig bemüht Bedingungen festzustellen, unter welchen das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl durch Einwirkung von Brom ohne Mitwirkung der Wärme vollständig in das Bibromstyrol übergeht. Nach Lösung dieser Aufgabe würde der Unterschied zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme deutlicher hervortreten, und dann würde man auch der Lösung der Frage nach der Ursache der verschiedenen Einwirkung des Lichtes und der Wärme näher kommen können.

Wie aus dem oben angeführten erhellt, öffnet sich hier ein weites und lohnendes Feld zum Studium chemischer Vorgänge und der entsprechenden Bedingungen. Einige Angaben in der angedeuteten Richtung findet man schon in der chemischen Literatur, Radziszewski erhielt nämlich durch Einwirkung von trockenem Chlor auf Phenylchloroessigsäure im direkten Sonnenlichte die Phenylbichloroessigsäure, auch ohne Mitwirkung der Wärme. Auch Emmerling und Engler

erhielten aus Acetophenon und Brom bei gewöhnlicher Temperatur das Bromacetophenon, und Hunnius beim Behandeln von Acetophenon mit 2 Molekülen Brom in der Kälte das Dibromacetophenon. Es wird wohl von Interesse sein zu ermitteln, ob auch die letztgenannten Reaktionen unter Mitwirkung des Lichtes erfolgen, oder nicht. Ob bei dem Einflusse des Lichtes chemische Strahlen oder auch Wärmestrahlen thätig sind, ob der Unterschied in dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes und des zerstreuten Tageslichtes beim Bromiren des  $\alpha$ -Phenylbromäthyls von gewöhnlichen und von polarisirten Strahlen herrührt (da bekanntlich reflektirtes Licht polarisirte Strahlen enthält), kann erst durch direkte Versuche ermittelt werden, und die Lösung dieser Fragen verspricht mir das Aethylbenzol, welches in so hohem Grade gegen Licht empfindlich ist. Um systematisch fortzuschreiten, werde ich auch die Einwirkung von Brom auf Benzol und Toluol einem erneuten Studium unterwerfen, um dann auf andere aromatische Verbindungen mit einer und mit mehreren Seitenketten überzugehen.

Lemberg in Galizien, Laboratorium des Prof. Radziszewski.

### 65. Br. Radziszewski: Ueber die Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyd.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der Nitrile gegen Wasserstoffsperoxyd.

Aus den von mir angestellten Untersuchungen folgt, dass die Nitrile mit Wasserstoffsperoxyd in Amide übergehen unter Entwicklung molekularen Sauerstoffs, entsprechend der Gleichung:  $R \cdot CN + 2H_2O_2 = R \cdot CONH_2 + O_2 + H_2O$ . Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Reaktion, und bei einer Temperatur von etwa  $40^\circ C$ . Besonders schön lässt sich die Reaktion zeigen, wenn man dazu solche Nitrile anwendet, deren Amide in Wasser schwer löslich sind, wie z. B. die aromatischen Nitrile, Kapronamid, Cyan u. s. w. Wenn man z. B. zu Wasserstoffsperoxyd Benzonitril und etwas Kalilauge hinzufügt, so geht bei der Bruttemperatur auch nach einigen Minuten beim heftigen Schütteln die ganze Menge des Nitrils in vollkommen reines krystallisirtes Benzamid über. Die Reaktion verläuft quantitativ. Besonders interessant ist das Verhalten des Cyans. Beim Auflösen in einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd