

	berechnet	K II	M II
$m : m = 10\bar{1}0 : 01\bar{1}0 = 60^\circ$	—	$60^\circ$	$59^\circ 59'$
$o : o = 10\bar{1}1 : 01\bar{1}1 = 28^\circ 24''^*$		$28^\circ 22'$	$28^\circ 27'$
$o : o = 10\bar{1}1 : \bar{1}011 = 58^\circ 46'$		$58^\circ 36'$	$58^\circ 44'$
$m : o = 10\bar{1}1 : 10\bar{1}1 = 60^\circ 37'$		—	$60^\circ 39'$
$m : o = 10\bar{1}1 : 1\bar{1}01 = 75^\circ 48'$		—	$75^\circ 27'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Goldgelbe Oberflächenfarbe. «

Die Ansicht Hofmann's, dass meine Beobachtungen weitere Versuche nothwendig machen, theile ich vollkommen.

Da es sich dabei jedoch nicht bloß um die krystallisirte Base handelt, sondern um die beiden Produkte, in welche ich die »Base des Methylviolett« zerlegte <sup>1)</sup>, und von denen das eine unkrystallisirbar geblieben ist, so nehmen diese Versuche einige Zeit in Anspruch.

## 258. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaft zu Krakau.)

(Eingegangen am 1. Mai.)

### Aethylbenzol.

Die Bedingungen, unter welchen durch Einwirkung von Brom auf das Aethylbenzol das  $\alpha$ -Phenylbromaethyl, das Phenylbromacetol, sowie das Styrolbromid sich bildet, habe ich schon in meiner ersten Mittheilung angegeben (diese Berichte XVIII, 350); es war nun von Interesse, zu ermitteln, unter welchen Bedingungen die Substitution im Benzolkern des genannten Kohlenwasserstoffes ohne Zusatz von Jod erfolgt. In dieser Richtung verläuft die Reaktion in absoluter Finsterniss. Ich habe früher erwähnt, dass man mit geringen Mengen von Brom gefärbtes Aethylbenzol tagelang in der Finsterniss halten kann, ohne dass man eine Spur der Einwirkung bemerken könnte, wogegen am Lichte sich die Probe augenblicklich entfärbt; diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2006.

Passivität des Aethylbenzols gegen Brom bei Abschluss des Lichtes ist aber nur scheinbar, bei Zusatz grösserer Mengen von Brom beginnt die Einwirkung bald und verläuft regelmässig unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das Produkt der Einwirkung ist Bromäthylbenzol; es siedet bei 202—204° C. (i. D.), erstarrt nicht bei —20° C. und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber. Eine Analyse desselben gab 43.25 pCt. Brom, anstatt 43.24 pCt. (ber. für C<sub>8</sub>H<sub>9</sub> Br.). Um mich zu überzeugen, ob dasselbe ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch isomerer Bromäthylbenzole ist, habe ich es mit einer zur vollständigen Ueberführung in Brombenzoëssäure unzureichenden Menge von Kaliumpermanganat oxydirt, um der vollständigen Verbrennung des etwa vorhandenen Orthobromäthylbenzols vorzubeugen. Auf 20g des Produktes nahm ich 50g Kaliumpermanganat, gelöst in 700 ccm Wasser. Nach fünfstündigem Kochen wurde aus der vollständig entfärbten Lösung die Parabrombenzoëssäure mittelst Salzsäure ausgeschieden, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei 251° C. In dem Filtrate konnte ich mit Leichtigkeit auch die Orthobrombenzoëssäure nachweisen. Zu dem Zwecke wurde die aus dem eingedampften Filtrate auskrystallisirte Säure mittelst Alkohol von Chlorkalium getrennt, die alkoholische Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Baryhydrat neutralisirt. Nach Verdampfen der Lösung wurde nun aus der zurückgebliebenen Salzmasse das äusserst leicht lösliche Barytsalz der Orthobrombenzoëssäure mit einer geringen Menge von Wasser aufgenommen, und aus dieser Lösung die Orthobrombenzoëssäure mittelst Salzsäure ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz genau bei 147—148° C. und erwies sich auch in der Krystallform vollkommen identisch mit der nach Zincke's Methode aus rohem Bromtoluol dargestellten Orthobrombenzoëssäure.

Das Bromäthylbenzol wurde schon von Fittig und König durch Einwirkung von jodhaltigem Brom auf Aethylbenzol dargestellt<sup>1)</sup>, sie hielten es aber für ein einheitliches Produkt, da sie bei der Oxydation desselben nur Parabrombenzoëssäure erhalten hatten. Ich habe auch nach dieser Methode das Bromäthylbenzol dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol bei Gegenwart von 3 pCt. Jod im zerstreuten Tageslichte, es erwies sich aber vollkommen identisch mit dem in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod dargestellten Produkte. Es siedete bei 202—204° C. (i. D.), und nach dem oben beschriebenen Verfahren konnte ich unter den Oxydationsprodukten desselben neben der Parabrombenzoëssäure mit Leichtigkeit auch die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 282, vgl. meine erste Mittheilung dieser Berichte XVIII, 351.

Orthobrombenzoësäure nachweisen. Fittig und König wandten als Oxydationsmittel Kaliumbichromat und Schwefelsäure an, wobei nach zweitägigem Sieden die Orthoverbindung vollständig verbrannt wurde.

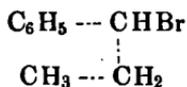
Das durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Aethylbenzol in der Finsterniss, oder auch am Lichte bei Gegenwart von Jod, dargestellte Produkt ist also ein Gemisch von Ortho und Parabromaethylbenzol, und das Aethylbenzol zeigt in dieser Hinsicht gegen Brom ein ganz analoges Verhalten wie Toluol, welches unter allen den von mir eingehaltenen Bedingungen ein Gemisch von Ortho- und Parabromtoluol liefert (diese Berichte XVIII, 607).

### Propylbenzol.

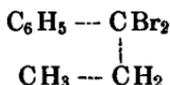
Das Propylbenzol zeigt gegen Brom ein ganz analoges Verhalten, wie Aethylbenzol. Lässt man 1 Mol. Brom auf Propylbenzol in der Finsterniss einwirken, so bildet sich Brompropylbenzol, eine bei 221—223° C. (i. D.) siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, welche in der Kältemischung bei -20° C. nicht erstarrt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben ergab 40.68 pCt. Brom anstatt 40.20 pCt. (ber. für C<sub>9</sub>H<sub>11</sub> Br.). Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt es auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber. Wie das rohe Bromtoluol und Bromäthylbenzol, ist auch das Brompropylbenzol ein Gemisch der Ortho- und Paraverbindung, wie dies seine Oxydationsprodukte beweisen. Ich nahm auf 15 g Brompropylbenzol 50 g Kaliumpermanganat gelöst in 700 ccm Wasser, und unter den Oxydationsprodukten konnte ich nach dem bei Bromäthylbenzol beschriebenen Verfahren neben der Parabrombenzoësäure mit Leichtigkeit auch die Orthobrombenzoësäure nachweisen. Die Schmelzpunkte und die Krystallformen liessen über die Gegenwart beider Säuren keinen Zweifel. Ich muss hier bemerken, dass Jacobsen durch Einwirkung von Brom auf das Isopropylbenzol bei Gegenwart von Jod reines Parabromisopropylbenzol erhalten hatte; das Produkt lieferte nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur Parabrombenzoësäure (diese Berichte XII, 430). Wenn dabei möglichenfalls die Orthoverbindung nicht durch überschüssiges Kaliumpermanganat gänzlich verbrannt würde, so wäre dieses ausnahmsweise Verhalten des Isopropylbenzols gegen Brom beachtenswerth.

Die Substitution der Wasserstoffatome in der Seitenkette des Propylbenzols erfolgt unter denselben Bedingungen wie bei Aethylbenzol (diese Berichte XVIII, 351). Behandelt man Propylbenzol mit 1 Molekül Brom im directen Sonnenlichte, so geht die Einwirkung sehr rasch von Statten, und das Einwirkungsprodukt ist Phenyl-

brompropyl. Von den drei möglichen Structurformeln ist für daselbe die Constitution:



am meisten wahrscheinlich, weil es unter denselben Bedingungen sich bildet wie das  $\alpha$ -Phenylbromäthyl und auch homologe unten beschriebene Bromderivate liefert. Auch das zweite Bromatom kann man im directen Sonnenlichte leicht in die Seitenkette des Propylbenzols einführen. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruche, sie erstarrt nicht bei  $-20^\circ\text{C}$  und zersetzt sich bei der Destillation vollständig, ohne dass man ein einheitliches Zersetzungsproduct daraus isoliren könnte. Wegen dieser Eigenschaften konnte die Substanz nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden, und eine nach K. E. Schultze's Methode ausgeführte Analyse des rohen Productes (nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser, und Trocknen über Chlorcalcium) ergab 56.14 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ ). Die analoge Bildungsweise, die Eigenschaften, sowie die gänzliche Verschiedenheit des Productes von Allylbenzoldibromid beweisen, dass der Körper homolog mit Phenylbromacetol ist, es ist das Aethylphenyldibromketol:

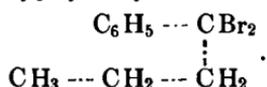


Lässt man auf das unter dem Einflusse des Lichtes dargestellte Phenylbrompropyl 1 Molekül Brom in der Finsterniss, aber unter Mitwirkung der Wärme einwirken, am besten beim Erwärmen im Wasserbade, so erstarrt das Einwirkungsproduct sehr bald beim Abkühlen. Der feste Körper ist identisch mit Allylbenzoldibromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{CHBr} \text{ --- } \text{CHBr} \text{ --- } \text{CH}_3$ , welches von Radziszewski durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf siedendes Propylbenzol dargestellt wurde; er krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei  $66^\circ\text{C}$  schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Product schneeweiss und ganz rein.

### Butylbenzol.

Das Brombutylbenzol, welches unzweifelhaft durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf das Butylbenzol in der Finsterniss sich bilden würde, habe ich wegen geringer Mengen des mir zu Gebote stehenden Materials nicht darstellen können. In der Seitenkette des Butylbenzols erfolgt die Substitution der Wasserstoffatome durch Brom unter denselben Bedingungen, wie bei den anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer gesättigten Seitenkette. Lässt man

nämlich auf das Butylbenzol 2 Moleküle Brom unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes einwirken, so bildet sich eine ölige Flüssigkeit von angenehmem an das Aethylphenyldibromketol erinnerndem Geruche; sie ist sehr unbeständig, nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser zersetzt sie sich selbst beim Trocknen über Schwefelsäure. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt sie leicht beide Bromatome ab; eine auf diese Weise ausgeführte Brombestimmung gab 53.11 pCt. Brom, anstatt 54.79 pCt. (ber. für  $C_{10}H_{12}Br_2$ ). Die Substanz konnte also wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden. Es ist unzweifelhaft das Propylphenyldibromketol von der Constitution:



Lässt man auf das Butylbenzol 1 Molekül Brom im Sonnenlichte einwirken und behandelt das so dargestellte Produkt nochmals mit 1 Molekül Brom, aber in der Finsterniss und unter Mitwirkung der Wärme, so erstarrt das Einwirkungsprodukt bald beim Abkühlen. Der auf diese Weise erhaltene feste Körper ist identisch mit dem von Radziszewski dargestellten Butylenbenzoldibromid. Er krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei  $70^\circ C.$  schmelzen.

### Paraxylol.

Wenn man Paraxylol mit geringen Mengen von Brom versetzt und in der Finsterniss aufbewahrt, so bemerkt man anfangs, ebcnso wie bei Aethylbenzol und bei den anderen oben beschriebenen Kohlenwasserstoffen, keine Reaction; bei weiterem Eintröpfeln von Brom beginnt aber bald die Einwirkung unter regelmässiger Entwicklung von Bromwasserstoff, und wird nur gegen das Ende langsamer. Das Product der Einwirkung ist das von Jannasch dargestellte Monobromparaxylol, es giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, siedet übereinstimmend mit Jacobsen's Angabe bei  $205^\circ C.$  (im D.), und erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen, die unterhalb  $+10^\circ C.$  schmelzen. Die Reaction verläuft fast quantitativ, es bleibt nur ein kleiner Theil des Paraxylols unangegriffen, dagegen bildet sich in ganz geringer Menge ein fester Körper, welcher aus Alkohol in grossen Blättchen krystallisirt, und bei  $75.5^\circ C.$  schmilzt. Es ist also das Dibromparaxylol ( $CH_3 : CH_3 : Br : Br = 1 : 4 : 3 : 6$ ), aus welchem Jannasch Durol dargestellt hatte.

Lässt man auf Paraxylol 1 Molekül Brom im zerstreuten Tageslichte einwirken, so bildet sich vorwiegend das Monobromparaxylol, daneben aber in kleiner Menge das Xylylbromid, und in ganz geringer

Menge auch das Xylylenbromid. Die Reaktion verläuft desto schneller, je stärker das mitwirkende zerstreute Licht ist, und von der Intensität dieses Lichtes scheint auch die verhältnissmässige Menge der letztgenannten Produkte abhängig zu sein.

Im direkten Sonnenlichte wirkt Brom sehr lebhaft auf das Paraxylyl ein. Lässt man auf diese Weise 1 Molekül Brom auf Paraxylyl einwirken, so verläuft die Reaktion stürmisch, beim Eintröpfeln verschwindet Brom augenblicklich unter starker Entwicklung von Bromwasserstoff, und bevor man noch die Hälfte der berechneten Brommenge hinzugefügt, scheiden sich aus dem Einwirkungsprodukte bedeutende Mengen eines festen Körpers aus. Um die Reaktion gleichmässig bis ans Ende zu führen, kann man das Produkt durch warmes Wasser im flüssigen Zustande erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt es vollständig, und der feste Körper besitzt alle von Radziszewski und Wispek angegebenen Eigenschaften des Paraxylylbromids. Er siedet bei 218—220° C., krystallisirt aus Alkohol in langen, spröden Nadeln, welche bei 35.5° C. schmelzen, und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber. Daneben bildet sich stets in geringer Menge das Paraxylylenbromid, auch dann, wenn man zur Einwirkung nur die Hälfte der berechneten Brommenge anwendet.

Lässt man auf Paraxylyl im direkten Sonnenlichte 2 Moleküle Brom einwirken (oder auch auf das Paraxylylbromid 1 Molekül Brom), so bildet sich das von Radziszewski und Wispek dargestellte Paraxylylenbromid, da aber das Einwirkungsprodukt sehr bald fest wird, muss man es während der Reaktion durch Erwärmen im flüssigen Zustande erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt es vollständig zu einer harten Masse und krystallisirt aus Chloroform in rhomboidalen Blättern, die bei 143.5° C. schmelzen.

#### Metaxylyl.

In der Finsterniss wirkt Brom leicht auf Metaxylyl ein, und die Reaktion verläuft schneller, als mit Para- und Orthoxylyl. Das Produkt der Einwirkung von 1 Molekül Brom siedet bei 205—206° C. (i. D.) und giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber; es ist also das Monobrommetaxylyl, welches nach Jacobsens Untersuchungen ein einheitliches Produkt von der Constitution 1:3:4 ist. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Lässt man auf Metaxylyl 1 Molekül Brom im direkten Sonnenlichte einwirken, so verläuft die Reaktion sehr lebhaft, und endigt binnen weniger Minuten, auch bei sorgfältiger Kühlung. Nach Auswaschen mit verdünnter Natronlauge, Wasser und Trocknen über

Chlorcalcium, giebt das Produkt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat einen sehr reichlichen Niederschlag von Bromsilber und siedet gegen  $212^{\circ}$  C. unter theilweiser Zersetzung. Es ist also das von Radziszewski und Wispek und dann von Colson dargestellte Metaxylylbromid.

Behandelt man das Metaxylyl im direkten Sonnenlichte mit 2 Moleküle Brom, oder auch das Metaxylylbromid mit 1 Molekül Brom, so wird das zweite Bromatom schwieriger aufgenommen, als das erste, trotzdem endigt aber die Reaktion in ganz kurzer Zeit. Aus dem anfangs flüssigen Einwirkungsprodukte scheidet sich bald ein fester Körper aus, welcher durch Absaugen und Auspressen von dem öligen Antheile getrennt und aus Petroleumäther umkrystallisirt, bei  $77^{\circ}$  C. schmilzt. Es ist also das von Colson durch Einwirkung von Brom auf siedendes Metaxylyl dargestellte Metaxylylenbromid. Der ölige Körper bildet sich daneben stets in bedeutender Menge, wie dies auch Colson beobachtet hatte, ich habe aber denselben nicht näher untersucht.

#### Orthoxylyl.

Das Orthoxylyl zeigt gegen Brom ein analoges Verhalten, wie seine beiden vorher beschriebenen Isomeren. Lässt man auf dasselbe 1 Molekül Brom in der Finsterniss einwirken, so ist anfangs bei Zusatz einer geringen Menge von Brom keine Einwirkung wahrnehmbar, sie beginnt aber bald, ebenso wie bei Paraxylyl, bei weiterem Eintröpfeln von Brom, und verläuft regelmässig. Das so dargestellte Produkt siedet bei  $213-214^{\circ}$  C. (i. D.), giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, erstarrt bei starkem Abkühlen krystallinisch und schmilzt unterhalb  $0^{\circ}$  C. Es ist also das von Jacobsen durch Einwirkung von Brom auf Orthoxylyl bei Gegenwart von Jod dargestellte Monobromorthoxylyl von der Constitution 1:2:4. Die Reaktion verläuft fast quantitativ, es bleibt einerseits nur etwas Orthoxylyl unangegriffen, andererseits bildet sich dabei eine ganz geringe Menge höher siedender Produkte.

Im direkten Sonnenlichte wirkt Brom auf das Orthoxylyl sehr energisch ein, beim Eintröpfeln von 1 Molekül Brom verschwindet die Farbe desselben augenblicklich. Nach Auswaschen und Trocknen des so dargestellten Produktes geht bei der Destillation zuerst ein kleiner Theil unangegriffenen Orthoxylyls über, hernach bei  $215-225^{\circ}$  C. das Hauptprodukt der Einwirkung, und aus der geringen Menge der höher siedenden Antheile scheidet sich auch etwas Orthoxylylenbromid aus. Das Hauptprodukt der Einwirkung ist Orthoxylylbromid, es siedet gegen  $220^{\circ}$  C. (i. D.) unter theilweiser Zersetzung, und beim anhaltenden Abkühlen im Kältegemisch erstarrt

es, übereinstimmend mit der von Radziszewski und Wispek gemachten Beobachtung, zu wasserhellen, grossen, rhombischen Prismen, die bei 21° C. schmelzen.

Lässt man unter diesen Bedingungen 2 Moleküle Brom auf das Orthoxylol einwirken, so erstarrt das Einwirkungsprodukt bald, und der feste Körper erwies sich, wie dies zu erwarten war, als Orthoxylylenbromid. Er besitzt alle die von Baeyer und Perkin und hernach von Colson angegebenen Eigenschaften, scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten reiner chloroformischer Lösung in grossen Krystallen aus, welche bei 94.5° C. schmelzen.

Die Arbeiten über das Mesitylen sind bereits im Gange.

Lemberg in Galizien, Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

**259. Br. Radziszewski und P. Wispek: Ueber einige Derivate der drei isomeren Xylole.**

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Im Jahre 1882 veröffentlichten wir eine Abhandlung über Derivate der drei isomeren Xylole (diese Berichte XV, 1743), welche mittelst der damals für geeignet angesehenen Methoden dargestellt wurden. Wir haben nämlich das Para- und Orthoxylol synthetisch aus Paradibrombenzol, sowie aus Para- und Orthobromtoluol erhalten, und das Metaxylole nach Jacobsen's Methode aus der entsprechenden Sulfonsäure. Dass die genannten Methoden keine vollkommen reinen Kohlenwasserstoffe lieferten, folgte schon daraus, dass die von uns beschriebene Orthotoluyllessigsäure bei der Oxydation auch Spuren von Terephtalsäure lieferte, was wir damals hervorgehoben haben. Aber auch das nach Jacobsen's Methode dargestellte Metaxylole, wie dieser selbst im Jahre 1883 beobachtet hatte, enthält noch schwankende Mengen von Ortho- und Paraxylole, und die Auffindung dieser Verunreinigungen mittelst der Untersuchung der Oxydationsprodukte, namentlich die Auffindung ganz geringer Mengen der Terephtalsäure neben grossen Mengen der Isophtalsäure ist unmöglich, wenn man eine geringe Menge von Metaxylole auf dessen Reinheit prüft. Wir waren also vor Allem bemüht, eine leichte, und nur mit geringen Mengen der Substanz ausführbare Methode zur Prüfung der Xylole