

**51. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.**

(Vierte Mittheilung.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

**Mesitylen.**

Die Einwirkung der Halogene auf das Mesitylen war schon vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, sowohl die Brom- und die Chlormesitylene, als auch die entsprechenden Substitutionsproducte in den Seitenketten dieses Kohlenwasserstoffs wurden schon dargestellt und beschrieben. Nachdem ich aber in den vorhergehenden Mittheilungen bewiesen habe, dass das Licht bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Kohlenwasserstoffe einen wesentlichen Einfluss ausübt und den chemischen Ort beeinflusst, welchen sie im Molekül des Kohlenwasserstoffes einnehmen, war es von Interesse, auch das Mesitylen in dieser Richtung zu untersuchen, und die erhaltenen Resultate scheinen mir um so mehr merkwürdig, als sie wieder einen deutlichen Unterschied zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme ersichtlich machen.

Brom wirkt in der Finsterniss sehr energisch auf das Mesitylen ein, die einfallenden Bromtropfen verschwinden unter zischendem Geräusch augenblicklich unter Ausstossung von Bromwasserstoff. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Fittig und Storer beschriebenen Monobrommesitylen, es giebt mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat auch beim Kochen keinen Niederschlag von Bromsilber, siedet bei 226.5—227° C. i. D. (nach Fittig und Storer bei 225°), erstarrt beim Abkühlen im Kältegemisch und schmilzt dann bei —1° C.<sup>1)</sup> Behandelt man das Product nochmals mit 1 Molekül Brom in der Finsterniss, so erstarrt es vollständig und der erhaltene feste Körper ist Dibrommesitylen. Es ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in sehr langen, spröden Nadeln, die übereinstimmend mit der Angabe von Süssenguth (Ann. Chem. Pharm. 215, 247) bei 64° C. schmelzen. Beim Abkühlen erstarrt es genau bei derselben Temperatur. Wenn man zu der Einwirkung genau die berechnete

<sup>1)</sup> Daneben entsteht immer, wie dies auch Fittig und Storer bemerkt hatten, in ganz geringer Menge ein rother Farbstoff, welcher sich in den niedriger siedenden Antheilen (210—220) ansammelt und auf Zusatz von Wasser sogleich verschwindet.

Brommenge anwendet, so bildet sich dabei kein Tribrommesitylen, oder nur in sehr geringer Menge. Durch Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf das Mesitylen in der Finsterniss erhält man endlich das Tribrommesitylen, welches bezüglich seines Verhaltens zu Lösungsmitteln und in anderen Eigenschaften mit den Angaben früherer Forscher vollständig übereinstimmt.

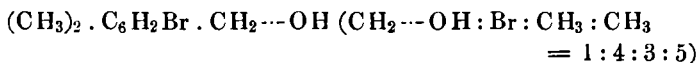
In der Finsterniss verhält sich also das Mesitylen gegen Brom übereinstimmend mit den anderen bis jetzt untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen, es werden die Wasserstoffatome im Kern substituirt. Nach Fittig und Hoogewerff verhält es sich auch analog gegen Chlor (Ann. Chem. Pharm. 150, 323), nur mit dem Unterschiede, dass dabei zugleich alle drei Chlormesitylene entstehen, die erst durch fractionirte Krystallisation getrennt werden müssen, während beim Bromiren die drei Wasserstoffatome des Kerns glatt nach einander substituirt werden. Wie die genannten Forscher schon bei der Darstellung der Chlormesitylene hervorgehoben hatten, ist auch bei der Darstellung der Brommesitylene ein Zusatz von Jod vollständig überflüssig und erschwert nur die nachherige Reinigung der Producte.

Behandelt man das Mesitylen mit 1 Molekül Brom unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, so bekommt man ein flüssiges Product, welches nach dem Waschen mit Natronlauge mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat Bromsilber in bedeutender Menge ausscheidet, es erstarrt aber nicht auch bei anhaltendem Abkühlen im Kältegemisch. Unterwirft man es der fractionirten Destillation, so kann daraus nur ein Theil unangegriffenen Mesitylens und das Monobrommesitylen isolirt werden; der Rest zersetzt sich vollständig unter Ausstossung von Bromwasserstoff, und bei jedesmaliger Destillation bleibt im Kolben ein kohligter Rückstand. Weil nun sowohl die Brommesitylene als auch diejenigen Substitutionsproducte des Mesitylens, welche Brom in den Seitenketten enthalten, als feste Körper bekannt sind, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Einwirkung im Sonnenlichte ein flüssiges Brommesitylbromid bildet. Directe Versuche haben dies wirklich bestätigt. Lässt man nämlich auf das Monobrommesitylen 1 Molekül Brom im Sonnenlichte einwirken, so bildet sich ein flüssiges Product, welches nach Auswaschen mit Natronlauge mit alkoholischem Silbernitrat Bromsilber in bedeutender Menge ausscheidet, aber im Kältegemisch bei  $-19^{\circ}$  C. nicht erstarrt und bei der Destillation sich vollständig zersetzt.

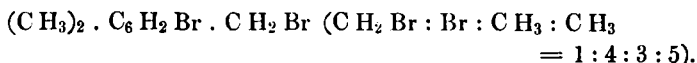
Um die Constitution dieses Brommesitylbromides zu ermitteln, wurde es mit einem Ueberschuss von geschmolzenem essigsäuren Kali in alkoholischer Lösung gekocht, vom Bromkalium abfiltrirt und das Acetat aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Weil sich dasselbe bei der Desillation theilweise unter Freiwerden von Essigsäure zersetzt, wurde es direct mit Kalihydrat

in alkoholischer Lösung verseift und nach Verdampfen des überschüssigen Alkohols der gebildete Brommesitylalkohol durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Das gelblich braun gefärbte, ölige Product erstarrte nach einiger Zeit beim Stehen an einem kühlen Orte vollständig. Auch dieses zersetzt sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Wasser, es wurde deshalb in alkoholischer Lösung mittelst Thierkohle entfärbt und blieb nach Verdampfen des Alkohols als Oel zurück, welches beim Reiben mit einer Glasstange vollständig erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt gab es bei der Analyse 37.51 pCt. Brom, anstatt 37.20 pCt. (berechnet für  $C_9H_{11}OBr$ ).

Der auf diese Weise dargestellte Brommesitylalkohol ist in Alkohol, Aether und in Benzol äusserst leicht löslich und bleibt nach Verdampfen dieser Lösungsmittel als Oel zurück, welches erst nach längerer Zeit und beim Reiben mit einem Glasstabe sogleich unter Freiwerden von Wärme erstarrt. Aus Chloroform, in dem er ebenfalls sehr leicht löslich ist, krystallisirt er schlecht. In kaltem Wasser ist er ganz unlöslich, in kochendem äusserst wenig und krystallisirt daraus bei langsamer Abkühlung in langen, sehr feinen Nadeln. Als das beste Lösungsmittel erwies sich Petroleumäther (Sdp. 40—70° C.), in welchem er in der Kälte sehr wenig löslich ist, dagegen sehr leicht beim Erwärmen. Er krystallisirt dann in kurzen und breiten, beiderseits zugespitzten, wetzsteinartigen Nadeln, welche sternartig gruppirt sind. Er schmilzt bei 66—66.5° C. und erstarrt dann wieder erst nach längerer Zeit. Durch Oxydationsmittel wird er äusserst leicht in die Parabrommesitylensäure übergeführt. Erwärmt man ihn mit der theoretisch berechneten Menge von Kaliumpermanganat auch in einer sehr stark verdünnten Lösung (auf 1 g Permanganat 100 ccm Wasser), so entfärbt sich dieselbe schon nach  $\frac{1}{2}$ —1 stündigem Kochen vollständig, und die aus der Lösung mittelst Salzsäure ausgeschiedene Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, welche bei 214° C. schmelzen und identisch sind mit den von Schmitz (Ann. Chem. Pharm. 193, 174) genau beschriebenen und gezeichneten Krystallen der Parabrommesitylensäure. Der beschriebene Körper ist also Parabrommesitylalkohol von der Constitution:

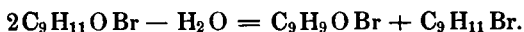


und das oben erwähnte Bromderivat des Mesitylens, Parabrommesitylbromid:



Als eine merkwürdige Eigenschaft dieses Alkohols kann ich noch hervorheben, dass sich derselbe bei der Destillation grösstentheils unter

Ausscheidung von Wasser zersetzt, und unter den Zersetzungsproducten befindet sich in ziemlich bedeutender Menge auch der entsprechende Parabrommesitylaldehyd. Das flüssige Destillat besitzt nämlich einen starken aldehydartigen Geruch, reducirt Silberlösung und oxydirt sich rasch an der Luft, wobei der Aldehydgeruch verschwindet. Wenn man das Product mit Ammoniak ausschüttelt, so scheidet sich nach Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure in ziemlich bedeutender Menge reine Parabrommesitylsäure aus. Die Zersetzung des Alkohols bei der Destillation erfolgt also zum grossen Theil in der Weise, dass aus 2 Molekülen desselben sich 1 Molekül Wasser ausscheidet unter Bildung des Aldehyds und des Brommesitylens:



Daneben befinden sich in dem Destillate auch andere, nicht näher untersuchte Producte.

Als ich das rohe Parabrommesitylbromid nochmals mit 1 Molekül Brom am Sonnenlichte behandelte, ging die Einwirkung nur sehr langsam von Statten, ich habe sie deshalb durch gleichzeitiges Erwärmen beschleunigt. Das dickkölige Product erstarrte nach längerem Stehen an einem kühlen Orte zu einer breiigen Masse, welche beim Trocknen auf einer Thonplatte einen festen Körper hinterliess. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche bei 120—122° C. schmelzen, zuerst aber einige Grade unter dem Schmelzpunkte erweichen. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt er einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber, und eine auf diese Weise ausgeführte Analyse desselben gab 44.58 pCt. Brom. Der Körper ist also ein Derivat des Mesitylens, welches ein Bromatom im Kern und zwei in den Seitenketten enthält, die Formel  $C_6H_2Br \cdot CH_3 \cdot (CH_2Br)_2$  verlangt nämlich 44.81 pCt. Brom. Ich habe ihn in zu geringer Menge dargestellt, um seine Constitution näher ermitteln zu können, jedenfalls ist er aber verschieden von dem bei 81—82° C. schmelzenden Tribromid der nämlichen Zusammensetzung, welches Colson dargestellt hatte (diese Berichte XVI, Ref. 2507).

Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass das Mesitylen bei der Einwirkung von Brom gegen das Licht nicht empfindlich ist, und das Mesitylbromid  $C_6H_3 - (CH_3)_2 \cdot CH_2Br$  vom Schmp. 38.3° C., welches sich leicht unter Mitwirkung der Wärme bildet, lässt sich unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen nicht darstellen. Dagegen ist das Monobrommesitylen gegen Licht empfindlich und liefert beim Behandeln mit 1 Molekül Brom unter diesen Bedingungen das Parabrommesitylbromid. Lässt man also auf das Mesitylen 1 Molekül Brom an der Sonne einwirken, so bildet sich zuerst, ebenso wie in der Finsterniss, das Monobrommesitylen, welches weiter in das Parabrommesitylbromid übergeht, und das Endproduct der Einwirkung besteht aus

einem Gemisch von unangegriffenem Mesitylen, Monobrommesitylen und Parabrommesitylbromid. Ueber die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens des Mesitylens kann ich jetzt keine Ansicht aussprechen, vielleicht wird das möglich sein, wenn ich eine grössere Anzahl von diesen Gegenstand betreffenden Thatsachen ansammle. Jedenfalls steht diese Passivität des Mesitylens im Zusammenhang mit der Metastellung der drei Seitenketten. Ich habe nämlich schon bei den Arbeiten mit Metaxylool hervorgehoben (diese Berichte XVIII, 1277), dass das Brom auf diesen Kohlenwasserstoff in der Finsterniss leichter einwirkt, als auf das Para und Orthoxylool, und dies ist nun beim Mesitylen in so erhöhtem Grade der Fall, dass das Sonnenlicht nicht im Stande ist, die Richtung der Reaction zu ändern.

#### Pseudocumol.

Von den Bromsubstitutionsproducten des Pseudocumols ist bis jetzt das von Beilstein und Kögler dargestellte Monobrompseudocumol, sowie das Tribrompseudocumol bekannt. Jannasch und Süssenguth glaubten aus den Einwirkungsproducten von Brom auf den bei 161—169° C. siedenden Antheil des Steinkohlentheers ein festes Dibrompseudocumol vom Schmp. 64° C. isolirt zu haben (Zeitschr. für Chemie 7, 454), es erwies sich aber bei einer näheren Untersuchung von Süssenguth (Ann. Chem. Pharm. 215, 247) als Dibrommesitylen. Andere Bromderivate des Pseudocumols sind also nicht bekannt; ich habe bei meinen Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes noch einige derselben darstellen können.

Brom wirkt in der Finsterniss auf das Pseudocumol ziemlich energisch ein. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom erstarrt bald, bevor man noch die ganze Brommenge hinzufügt, und besteht zum grossen Theil aus dem schon mehrmals dargestellten Monobrompseudocumol, welches aus Alkohol in grossen, farbenschillernden Blättern krystallisirt. Es schmilzt bei 73° C., ist also dasselbe Product von der Constitution  $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 2 : 4 : 5$ , aus welchem Jannasch Durol dargestellt hatte. Man erhält aber dabei, wie mehrere Versuche gezeigt haben, nur gegen 60 pCt. des festen Productes, daneben bildet sich nämlich auch ein öliger Körper, wie dies schon Ernst und Fittig bemerkt hatten (Ann. Chem. Pharm. 139, 187).

Das feste Monobrompseudocumol liefert bei weiterer Einwirkung von Brom auch ein festes Dibrompseudocumol. Behandelt man es mit 1 Molekül Brom in der Finsterniss, oder auch in zerstemtem Tageslichte, so löst es sich in den einfallenden Bromtropfen auf, und nach Hinzufügen der ganzen Brommenge bekommt man ein flüssiges, von Brom stark gefärbtes Product. Die Reaction geht nun langsam von Statten, es entwickelt sich fortwährend Bromwasserstoff, und nach

einiger Zeit erstarrt das Product vollständig. Wenn man dasselbe in heissem Alkohol auflöst, so krystallisirt aus der Lösung ein Gemisch von Di- und Tribromcumol, welches dem Anschein nach aus homogenen Krystallen besteht, aber keinen constanten Schmelzpunkt zeigt. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation lässt es sich in das bei  $226^{\circ}$  C. schmelzende und in Alkohol sehr schwer lösliche Tribromcumol und in ein bei  $61.3^{\circ}$  C. schmelzendes Dibromcumol trennen, welches viel leichter löslich ist. Die letzten Mutterlaugen von dem zuerst anskrystallisirten Gemische enthalten noch unangegriffenes Monobrompseudocumol.

Das erwähnte Dibrompseudocumol ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus einer verdünnten Lösung in langen, platten, glänzenden Nadeln, welche so biegsam sind, dass sie sich leicht in einen Knäuel zusammenballen lassen. Beim Krystallisiren aus einer concentrirten Lösung sind die Nadeln fächerartig gruppirt. In Aether, Chloroform und in Benzol ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei  $61.3^{\circ}$  C. und erstarrt bei derselben Temperatur. Mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat giebt es gar keinen Niederschlag von Bromsilber, und eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab 57.47 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für  $C_6H_{10}Br_2$ ). Ich muss hier in Erinnerung bringen, dass das oben beschriebene Verhalten des Monobrompseudocumols gegen Brom nicht im Einklang steht mit den Beobachtungen von Fittig, welcher bei dem nämlichen Behandeln des reinen Monobrompseudocumols mit 1 Molekül Brom eine halbflüssige Masse erhielt, die aus Tribromcumol und einem öligen Producte bestand (Ann. Chem. Pharm. 147, 14). Ich konnte das ölige Dibromcumol aus dem festen Monobromcumol nicht darstellen; wenn ich nämlich die Einwirkung auch in dem Momente unterbrach, wo die Masse flüssig geworden war, so erstarrte sie also gleich, sobald ich durch Schütteln mit Natronlauge Brom entfernt hatte, und bestand dann aus meistentheils noch unangegriffenem Monobromcumol, dem festen Di- und Tribromcumol.

Durch Einwirkung von 3 Molekülen Brom auf Pseudocumol in der Finsterniss entsteht endlich das bei  $226^{\circ}$  C. schmelzende, bereits von anderen Forschern beschriebene Tribromcumol.

Beim Bromiren an der Sonne werden im Pseudocumol die Wasserstoffatome in den Seitenketten substituirt. Ist das Sonnenlicht nicht zu schwach, so geht die Reaction sehr schnell von Statten, man kann Brom fast in einem Strahl einfließen lassen und die Entfärbung tritt augenblicklich ein, wobei gleichzeitig Bromwasserstoff in Blasen aufsteigt. Beispielsweise endigte die Einwirkung von 160 g Brom auf 120 g Pseudocumol binnen 25 Minuten. Das auf diese Weise dargestellte Product ist flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch bei  $-17^{\circ}$  C. und zersetzt sich bei der Destillation vollständig und so leicht, dass

man es schwerlich durch Einwirkung in der Siedetemperatur des Pseudocumols würde darstellen können. Das Product enthält ein Bromatom in der Seitenkette, ist also ein Pseudocumylbromid; wenn aber das Sonnenlicht zu schwach ist, wie eben in den Wintermonaten, so entsteht daneben auch etwas Monobromcumol. So gab z. B. ein an einem ganz heiteren Januartage dargestelltes Product, nach sorgfältigem Waschen mit Natronlauge, Wasser, und nach Trocknen über Chlorcalcium, bei der Analyse nach Schultze's Methode 36.8 pCt. Brom (die Formel  $C_9H_{11}Br$  verlangt 40.20 pCt.). Dagegen gab ein Product, welches an einem minder schönen Tage dargestellt wurde, nur 33.2 pCt. Brom, enthielt also über 17 pCt. Monobromcumol. Die Gegenwart dieses letzteren liess sich auch wirklich nachweisen, indem es bei der Zersetzung des Productes durch Destillation zwischen  $230-240^\circ C.$  übergang und bald erstarrte. Im Sommer wird es unzweifelhaft möglich sein, ein ganz reines Pseudocumylbromid darzustellen, da nach Bunsen die chemische Kraft des Sonnenlichtes zur Mittagszeit im Juni zweimal grösser ist, als im December.

Behandelt man das Pseudocumylbromid weiter mit 1 Molekül Brom unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen, so geht schon die Substitution schwieriger von Statten, und nach beendigter Einwirkung erhält man ein öliges Product, welches durch anhaltendes Abkühlen eine butterartige Consistenz annimmt. Durch Absaugen und Auspressen des öligen Antheiles erhält man daraus einen festen Körper, welcher 2 Bromatome in den Seitenketten des Pseudocumols enthält, also ein Pseudocumylenbromid. Eine nach Schultze's Methode ausgeführte Analyse desselben gab 57.43 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt. (ber. für  $C_9H_{10}Br_2$ ). Es krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen, seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, aber bei stärkerem Erwärmen und Eindampfen zersetzt es sich grösstentheils, indem die Lösung eine gelbrothe Farbe annimmt und nach Verdampfen ein Oel zurücklässt. In Benzol und Toluol ist es auch in der Kälte leicht löslich, krystallisirt aber daraus schlecht. Das beste Lösungsmittel ist Petroleumäther, aus welchem es in platten, glänzenden und sternartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei  $97-97.5^\circ C.$ , erstarrt beim Abkühlen im Haarröhrchen bei  $90^\circ C.$  und schmilzt von Neuem erwärmt wieder bei derselben Temperatur.

Wenn man das Pseudocumol mit 3 Molekülen Brom im Sonnenlichte behandelt, so erfolgt die Substitution des dritten Wasserstoffatoms noch langsamer und schwieriger. Ich habe die Einwirkung durch gleichzeitiges Erwärmen beschleunigt und erhielt als Endproduct der Reaction ein sehr dickes Oel, welches auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht erstarrte. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht.

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