

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

(Eingegangen am 27. April.)

[Eine ausführlichere Abhandlung über diesen Gegenstand erscheint in den Sitzungsberichten der Kais. Akad. d. Wissensch. in Krakau.]

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen<sup>1)</sup> unternahm ich die Untersuchung des *p*-Aethyltoluols, des Bromäthylbenzols, des normalen Brompropylbenzols und normalen Brombutylbenzols. Die genannten Körper erwiesen sich bei der Einwirkung von Brom sehr empfindlich gegen das Sonnenlicht, und unter Mitwirkung desselben gelang es mir, einige Derivate dieser Körper darzustellen, die unter anderen Bedingungen schwierig darzustellen wären.

**Paraäthyltoluol.**

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Paraäthyltoluol im Sonnenlichte wird ein Wasserstoffatom in der längeren Seitenkette dieses Kohlenwasserstoffes, im Aethyl substituiert. Das Einwirkungsproduct ist flüssig und erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$  C. Es zersetzt sich bei der Destillation unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Kocht man es mit einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat, so wird Brom vorwiegend durch Aethoxyl substituiert, daneben bildet sich aber auch das *p*-Methylstyrol  $\text{CH}_{3p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ . Die Ausbeute an dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe beträgt 15 pCt. Derselbe siedet bei  $170-175^{\circ}$  C. und verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom zu *p*-Methylstyroidibromid  $\text{CH}_{3p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . In Benzol und Chloroform ist das *p*-Methylstyroidibromid sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln schlecht; aus Aether scheidet es sich als ein Oel aus, welches erst nach einiger Zeit oder beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt; am besten krystallisirt es aus Alkohol in langen, feinen Nadeln. Es schmilzt bei  $44.5^{\circ}$  C. Bei mehrstündigem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet es beide Bromatome als Bromsilber ab, und eine nach dieser Methode ausgeführte Brombestimmung ergab 57.05 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt., ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$ .

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Krakau, Bd. XVI. — Diese Berichte XVIII, 350, 606, 1272; diese Berichte XIX, 212. — Sitzungsber. d. Kais. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. XCV, 388, Bd. XCVI, 9, Bd. XCVII, 723.

Viel leichter lässt sich das *p*-Methylstyroidibromid nach dem von mir zur Darstellung des Styroidibromids und seiner Homologen befolgten Verfahren darstellen<sup>1)</sup>. Man behandelt das *p*-Aethyltoluol mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch mit 1 Mol. Brom im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade. Das Einwirkungsproduct erstarrt nach dem Abkühlen vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse, es ist reines *p*-Methylstyroidibromid.

Lässt man auf das *p*-Aethyltoluol 2 Mol. Brom im directen Sonnenlichte einwirken, so wird das zweite Wasserstoffatom viel schwieriger als das erste substituirt, und unter diesen Bedingungen bildet sich ein öliges Product, welches bei  $-20^{\circ}$  C. nicht erstarrt. Ich habe diesen Körper nicht näher untersucht, da ich aber in einer meiner früheren Arbeiten bewiesen habe, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Aethylbenzol unter denselben Bedingungen sich das Phenylbromacetol bildet<sup>2)</sup>, so bin ich der Ansicht, dass der in Rede stehende Körper das *p*-Methylphenylbromacetol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$  ist.

#### Bromäthylbenzol.

Das zu diesen Untersuchungen nothwendige Aethylbenzol wurde theils nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid, theils nach Friedel und Crafts durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Aethylbromid bei  $0^{\circ}$  C. dargestellt. Wenn man bei der Fittig'schen Synthese Benzol anstatt Aether als Lösungsmittel anwendet, geht die Einwirkung nicht von Statten, was um so merkwürdiger ist, als ich bei der Darstellung des Isoamylbenzols aus Brombenzol und Isoamylbromid Benzol mit ganz gutem Erfolge als Lösungsmittel angewendet habe. Ueber die Darstellung des Aethylbenzols aus Aethylbromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid finde ich keine Angaben in der chemischen Literatur.

Es ist möglich, dass frühere Forscher dabei den Einfluss der Temperatur nicht berücksichtigt hatten, und wie verhältnissmässig geringe Temperaturunterschiede solche Synthesen sogar ganz vereiteln können, habe ich bereits bei der Darstellung des tertiären Butylbenzols bewiesen<sup>3)</sup>.

Rohes Bromäthylbenzol (Gemisch von *o*- und *p*-Bromäthylbenzol) wurde durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol in Gegenwart von Jod dargestellt. Wenn man auf dasselbe 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch 1 Mol. im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade einwirken lässt, so erhält man ein Product, welches nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 350 und 1274.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 350.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. XCVII, S. 591.

Abkühlen theilweise erstarrt. Nach Entfernung des öligen Antheiles durch Trocknen auf Thonplatten erhält man gegen 45 pCt. des festen Körpers. Derselbe ist das *p*-Bromstyroidibromid  $C_6H_4Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , wie es die unten angeführten Untersuchungen beweisen. Es löst sich sehr leicht in Benzol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit oder beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Aus Alkohol, in dem es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es in feinen ziemlich langen Nadeln, welche bei 60° C. schmelzen. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung ergab 70.24 pCt. Brom, anstatt 69.97 pCt. berechnet für  $C_8H_7Br_3$ . Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet das *p*-Bromstyroidibromid einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber ab, es lässt sich aber nach dieser Methode nicht alles Brom aus der Seitenkette eliminiren. Nach zweistündigem Kochen erhielt ich nämlich nur 30 pCt. Brom als Bromsilber, nach siebenstündigem Kochen 39.3 pCt. und sogar nach vierzehnstündigem Kochen nur 40.6 pCt., während die Formel  $C_8H_7Br_3$  für zwei Bromatome in der Seitenkette 46.64 pCt. Brom erfordert<sup>1)</sup>. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung lieferte es aber die *p*-Brombenzoësäure, enthält also zwei Bromatome in der Seiten-

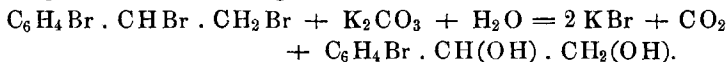
<sup>1)</sup> K. E. Schultze hatte seine Methode der Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat nur an dem Benzyl- und Benzalchlorid sowie an  $\beta$ -Naphtylchlorid und Bromid erprobt (diese Berichte XVII, 1675) und hierauf haben L. P. Kinnikut und R. S. Swerster dieselbe näher studirt. Weil mir die Zeitschrift Americ. chem. Journ. (6, 415), in welcher die letztgenannte Arbeit veröffentlicht wurde, nicht zugänglich ist, so will ich bei der Gelegenheit einige Bemerkungen bezüglich der Anwendbarkeit dieser Methode hinzufügen. Ich habe mich derselben bei der Analyse des Phenylbromacetols,  $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ , und seiner Homologen, des Aethylphenyldibromacetols und des Propylphenyldibromacetols, bei der Analyse des *o*-Dibrompseudocumols sowie des *p*-Methylstyroidibromids mit gutem Erfolge bedient. Sie ist aber zur Analyse solcher Verbindungen wie das Styroidibromid und das  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropylbenzol nicht anwendbar. Nach den im hiesigen Laboratorium von J. Rieger ausgeführten Analysen scheidet das  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropylbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat in der Kälte nur 33.8 pCt. Brom, anstatt 57.5 pCt. und das Styroidibromid in der Kälte 30.1 pCt. Brom, nach vierstündigem Kochen 44.6 pCt., ja sogar nach achtstündigem Kochen nur 51.7 pCt. Brom anstatt 60.6 pCt. aus. Die Methode lässt sich also nur zur Analyse solcher aromatischer Verbindungen anwenden, welche entweder je ein Haloidatom in einer Seitenkette, oder auch zwei Haloidatome in einer Seitenkette, aber an einem und demselben Kohlenstoffatome enthalten. Sind aber zwei Atome Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome einer Seitenkette vertheilt, so ist sie unzureichend und giebt nur ausnahmsweise (wie bei *p*-Methylstyroidibromid) mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

kette und ist ein Derivat des *p*-Bromäthylbenzols. Zum Zwecke einer directen Vergleichung habe ich auch reines *p*-Bromäthylbenzol nach Aschenbrandt durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Aethyljodid in Benzollösung dargestellt <sup>1)</sup>. Die Ausbeute ist bei dieser Synthese sehr gering, wie es schon aus der Arbeit Aschenbrandt's erhellt, und beträgt kaum 3 pCt. Dieses *p*-Bromäthylbenzol lieferte beim Behandeln mit 1 Mol. Brom am Lichte und hernach mit 1 Mol. im Dunkeln bei 100° ein Product, welches nach dem Abkühlen vollkommen erstarrte. Es schmolz bei 60° C. und erwies sich auch in allen anderen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen Bromstyroldibromid.

Dass die beiden Bromatome der Seitenkette an zwei verschiedene Kohlenstoffatome der Aethylgruppe vertheilt sind, beweisen folgende Thatsachen:

1) Das Einwirkungsproduct von 1 Mol. Brom auf rohes Bromäthylbenzol unter Mitwirkung des Lichtes liefert beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat (en)-Bromstyrol,  $C_6H_4Br \cdot CH : CH_2$ , also eine zwischen 210—220° C. siedende Flüssigkeit <sup>2)</sup>, welche sich direct mit zwei Atomen Brom verbindet. Das Bromid erstarrt theilweise beim Abkühlen, und der feste Antheil ist identisch mit dem oben beschriebenen *p*-Bromstyroldibromid.

2) Das *p*-Bromstyroldibromid liefert beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali den *p*-Bromphenyläthylenalkohol gemäss der Gleichung:



Zu der letztgenannten Einwirkung wurde auf 1 Mol. Bromstyroldibromid 1 Mol. kohlensaures Kali gelöst in 5 Theilen Wasser verwendet. Die Zersetzung erfolgt sehr langsam, und das Product wurde erst nach zehntägigem Erwärmen am Rückflusskühler verarbeitet. Weil bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur eine geringe Menge organischer Substanz überging, wurde der Inhalt des Kolbens mit Aether ausgezogen und der nach Verdampfen des Aethers zurückgebliebene Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser behandelt. Der *p*-Bromphenyläthylenalkohol krystallisirte aus der wässrigen Lösung in platten, stark glänzenden, spröden Nadeln und die Ausbeute betrug 25 pCt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung gab 36.75 pCt. Brom, anstatt 36.86 pCt. ber. für  $C_8H_9BrO_2$ .

Der *p*-Bromphenyläthylenalkohol ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 222.

<sup>2)</sup> Die Ausbeute an (en)-Bromstyrol ist dabei gering, vorwiegend wird nämlich Brom durch Aethoxyl substituirt.

welches erst nach einiger Zeit erstarrt. In kaltem Benzol ist er schwerer löslich, viel leichter in warmem, und krystallisirt daraus, ebenso wie aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in platten Nadeln. Er schmilzt bei 102° C. Von Oxydationsmitteln wird der Alkohol sehr leicht angegriffen. Wirft man ihn in eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, so erfolgt die Einwirkung nach Zusatz einiger Tropfen Kalilauge schon in der Kälte und nach einigen Minuten entfärbt sich die Lösung vollständig. Salzsäure scheidet daraus die *p*-Brombenzoëssäure aus.

#### Brompropylbenzol.

Das Brompropylbenzol verhält sich bei der Einwirkung von Brom am Lichte ebenso, wie Bromäthylbenzol. Wenn man auf rohes Brompropylbenzol (Gemisch von *o*- und *p*-Brompropylbenzol) 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch 1 Mol. im Dunkeln bei 100° C. einwirken lässt, so erstarrt das Einwirkungsproduct theilweise beim Abkühlen, und nach Entfernung des öligen Antheiles auf Thonplatten erhält man gegen 33 pCt. des festen Körpers. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel  $C_9H_9Br_3$ , eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung ergab nämlich 67.12 pCt. Brom, anstatt 67.22 pCt. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es die *p*-Brombenzoëssäure, ist also ein Derivat des *p*-Brompropylbenzols und enthält zwei Atome Brom in der Seitenkette. Weil es sich unter denselben Bedingungen bildet, wie das oben beschriebene *p*-Bromstyroidibromid, und weil das normale Propylbenzol bei der Einwirkung von Brom unter analogen Bedingungen das  $\alpha\beta$ -Dibrompropylbenzol liefert, wie ich das in meinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand bewiesen habe <sup>1)</sup>, so ist der Körper das *p*-Brom- $\alpha\beta$ -dibrompropylbenzol (*p*-Bromallylbenzoldibromid):  $C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CH_3$ . Dasselbe ist in Aether und Benzol sehr leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit erstarrt. Schwieriger löst es sich in Alkohol, aus dem es in langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 61° C. Bei langsamer Krystallisation aus einer verdünnten alkoholischen Lösung erhält man es in 2—3 cm langen, längs der Hauptaxe gefurchten Prismen.

#### Normales Brombutylbenzol.

Das bis jetzt nicht bekannte Brombutylbenzol habe ich durch Einwirkung von Brom auf normales Butylbenzol in Gegenwart von Jod dargestellt. Es siedet bei 240—242° C. (i. D.) und besitzt einen schwachen, angenehmen, an norm. Butylbenzol erinnernden Geruch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1275.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom am Lichte und hierauf 1 Mol. im Dunkeln bei 100° C. liefert es ebenfalls ein Product, welches nach dem Abkühlen theilweise erstarrt, und die Ausbeute an dem festen Körper beträgt gegen 48 pCt. In Alkohol ist es beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt daraus in stark glänzenden Blättchen oder platten Nadeln, welche bei 76.5° C. schmelzen. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung gab 64.50 pCt. Brom, anstatt 64.69 pCt. berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>3</sub>. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es die *p*-Brombenzoesäure. Es ist also ein weiteres Homologon der oben beschriebenen Derivate des *p*-Bromäthylbenzols und *p*-Brompropylbenzols, nämlich das *p*-Brom-β-γ-dibrombutylbenzol



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

## 221. R. Nietzki und Gustav Hasterlik: Ueber die Einwirkung von Dioxychinon auf Orthodiamine.

(Eingegangen am 28. April.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. F. Kehrman gezeigt, dass das von Nietzki und Benckiser entdeckte Tetraoxychinon, welches als Derivat des gewöhnlichen Parachinons anzusehen ist, auf Orthodiamine wie ein Orthodiketon reagirt. Es wurde damals die Frage offen gelassen, ob die hier entstehenden Körper Tetrahydroxylderivate des Phenazins oder seiner Analogon wären, ob hier mit anderen Worten eine Verschiebung des Wasserstoffs stattfindet, oder ob andererseits dieselben eine Chinonimidgruppe enthielten. Wie Herr Kehrman die Güte hatte in einer früher erschienenen Abhandlung mitzuthellen<sup>1)</sup>, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit dem Studium der Einwirkungsproducte des von Nietzki und Schmidt dargestellten Dioxychinons auf Orthodiamine.

Inzwischen hat Herr Kehrman einige andere Oxychinone sowie das Naphtochinonimid auf Orthodiamine einwirken lassen, und dabei Körper erhalten, welche sich mit den hydroxylierten und amidirten Azinen, den Eurhodolen und Eurhodinen als identisch erwiesen.

Auch wir haben, wie Herr Kehrman (loc. cit.) bereits vorausgesagt hat, analoge Resultate erhalten, können uns allerdings mit den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2423.