

## Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.

Von Dr. **Julian Schramm**,  
Privatdocent an der Universität zu Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1887.)

### Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol.

Übereinstimmend mit meinen bis nunzu publicirten Arbeiten über den Einfluss des Lichtes <sup>1</sup> war es nicht zu bezweifeln, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol im Sonnenlichte die Substitution in der Seitenkette des Kohlenwasserstoffes erfolgen wird. Das Studium dieser Einwirkung versprach aber mehr Interesse. Ich habe nämlich bereits bewiesen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das  $\alpha$ -Bromäthylbenzol bildet, also dasselbe Product, welches Radziszewski in der Siedetemperatur des Äthylbenzols erhalten hatte. Durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Äthylbenzol hatten aber Fittig und Kiesow ein (*ex*)-Chloräthylbenzol dargestellt, welches sie mittelst Cyankalium und Kalihydrat in die Hydrozimmersäure übergeführt hatten und welches deshalb als das  $\omega$ -Chloräthylbenzol <sup>2</sup> aufgefasst werden musste (Ann. 156, 246). Je nachdem also bei der Einwirkung von Chlor auf das Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das  $\alpha$ - oder  $\omega$ -Chloräthylbenzol bilden würde, war hier ein interessanter Unterschied zwischen der Einwirkung des Lichtes und der Wärme zu erwarten, analog den bereits beobachteten Bildungsbedingungen des  $\alpha$ -Dibromäthylbenzols und des *p*-Brommesitylbromids (Ber. 18, 351 und 19, 213), oder auch ein Unterschied zwischen dem Verhalten des Äthylbenzols gegen Chlor und gegen Brom. Aus den unten

<sup>1</sup> S. Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 18, 350, 606, 1272; ferner Bd. 19, 212.

<sup>2</sup> Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

mitgetheilten Untersuchungen erhellt, inwieferne ich diese Aufgabe zu lösen vermochte.

Unter der Mitwirkung der Sonnenstrahlen wirkt Chlor auf das Äthylbenzol sehr energisch ein. Wenn man den Zufluss desselben entsprechend regulirt, bleibt das Product während der ganzen Reactionszeit wasserhell und Chlorwasserstoff entweicht in Strömen. Trotz sorgfältiger Kühlung mit kaltem Wasser geht die Reaction verhältnissmässig schnell von Statten; beispielsweise endigte an einem Wintertage das Chloriren von 50 Grm. Äthylbenzol bis zu der dem Chloräthylbenzol entsprechenden Zunahme des Gewichtes (66·2 Grm.) binnen 1 Stunde 20 Minuten. Ist das Sonnenlicht etwa durch Wolken getrübt oder auch der Chlorstrom zu stark, so färbt sich das Product vom aufgelösten Chlor gelb und dann erfolgt die Substitution, wiewohl in geringem Grade, auch im Benzolkern.<sup>1</sup> Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Chlor bildet nach Waschen mit Natronlauge, Wasser und Trocknen über Chlorcalcium eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich erst nach einiger Zeit etwas gelb färbt und gibt an alkoholisches Silbernitrat leicht 1 Atom Chlor ab. Bei der Destillation siedet es unter ziemlich starker Zersetzung in Salzsäure und Styrol wesentlich zwischen 190° und 205° C., wobei gegen 195° C. das Thermometer längere Zeit constant bleibt. Um die Constitution desselben zu ermitteln, wurden 60 Grm. des nicht destillirten Productes nach dem von Radziszewski für das  $\alpha$ -Bromäthylbenzol befolgten Verfahren in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Silberacetat behandelt und vom Bromsilber abfiltrirt. Der nach Abdestilliren der Essigsäure erhaltene Essig-

---

<sup>1</sup> Zur entsprechenden Regulirung des Chlorstromes bediene ich mich einer gabelig getheilten Glasröhre, deren ein Ast mit dem Chlorirungsapparate in Verbindung steht, und der andere durch eine kleine Öffnung im Fenster des Arbeitsraumes hindurchgeht. Beide Äste sind durch Hähne verschliessbar, die man leicht so einstellen kann, dass in den Chlorirungsapparat eben nur die nöthige Menge von Chlor hineinströmt, trotz des etwa gesteigerten Druckes in dem Chlorentwicklungsapparate. Die kleine Vorrichtung bietet ausserdem noch den Vortheil, dass man wegen der von Zeit zu Zeit vorzunehmenden Wägung des Productes die Einwirkung leicht einstellen und nöthigenfalls wieder in Gang setzen kann, ohne von Chlor belästigt zu werden.

äther siedete bei 213—216° C. und ging durch Verseifen mit wässriger Natronlauge in den bei 202—204° C. siedenden Phenylisoäthylalkohol über. Derselbe bildete das einzige Product der Einwirkung, ohne irgend welche Beimengung von normalem Phenyläthylalkohol. Er wurde auch durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in das Acetophenon übergeführt. Ausserdem wurde das genannte Chloräthylbenzol in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, und gab das bei 123·5° C. schmelzende Diphenyldimethyläthan neben einem öligen Kohlenwasserstoffe, welcher nach den Untersuchungen früherer Forscher sich dabei immer bildet und als ein Isomeres aufzufassen ist.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Chlor auf das Äthylbenzol im Sonnenlichte sich das  $\alpha$ -Chloräthylbenzol bildet, welches bereits von Engler und Bethge durch Einwirkung von Salzsäure auf Phenylisoäthylalkohol dargestellt wurde. Es bildet das einzige Product der Einwirkung ohne Beimengung von Isomeren.

Um das Verhalten desselben mit dem unten beschriebenen in der Siedetemperatur des Äthylbenzols dargestellten Producte zu vergleichen, habe ich es mittelst Cyankalium und Kalihydrat in eine Säure überzuführen versucht, hoffentlich in die Hydratropasäure. Beim Kochen mit reinem Cyankalium (aus Blausäure, bezogen von Kahlbaum) in alkoholischer Lösung entwich reichlich Blausäure, wobei die Lösung nach und nach dunkelbraun wurde. Nach zweitägigem Sieden wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und nach Zusatz von Kalihydrat wieder längere Zeit gekocht, aber Ammoniak entwich nur in geringer Menge. Beim Abdestilliren des Alkohols ging mit den Alkoholdämpfen eine geringe Menge von Styrol über und nach Auflösen des Rückstandes in Wasser sammelte sich an der Oberfläche der Lösung in bedeutender Menge ein öliges, angenehm riechendes Product, welches sich bei näherer Untersuchung als das bei 185—187° C. siedende, von Thorpe beschriebene (Z. 1871, 131) Styrolyläthyläther erwiesen hatte. Endlich schied sich beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Salzsäure eine nur ganz geringe Menge einer flüssigen Säure, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Sie wurde ins Calciumsalz verwandelt, das aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden konnte,

und aus der wässerigen Lösung desselben wieder mit Salzsäure ausgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltene Säure war schwerer als Wasser, fast von der Consistenz des Glycerins, wurde beim Abkühlen noch mehr dickflüssig, erstarrte aber nicht  $-20^{\circ}$  C. Ihr in Wasser schwer lösliches Silbersalz krystallisirte in Schuppen und gab bei der Analyse  $41\cdot07\%$  Ag. anstatt  $42\cdot02$ , berechnet für  $C_9H_9O_2$  Ag. Zu bemerken ist noch, dass es schon bei gelindem Reiben stark elektrisch wurde.

Die an der geringen Menge und jedenfalls nicht ganz reiner Säure beobachteten Eigenschaften erlaubten nicht die Frage zu lösen, ob sie wirklich Hydratropasäure oder vielleicht unreine Hydrozimmtsäure war, und wiederholte Versuche, sie auf dem genannten Wege in grösserer Menge darzustellen, führten nicht zum Resultate. Sowohl bei Anwendung von wenig wasserhaltigem Alkohol als Lösungsmittel, als auch von 1 Liter Alkohol auf 50 Grm. des  $\alpha$ -Chloräthylbenzols, bildete sich als Hauptproduct der Einwirkung der Styrolyläthyläther und die Säure nur in ganz geringer Menge. Dies steht auch im Einklang mit den Beobachtungen früherer Forscher: Thorpe hat nämlich versucht aus dem  $\alpha$ -Bromäthylbenzol (welches er damals noch für das  $\omega$ -Bromäthylbenzol hielt), in derselben Weise wie Fittig und Kiesow aus dem Chlorid, die Hydrozimmtsäure darzustellen, seine Versuche blieben aber erfolglos, wovon er den Grund nicht einzusehen vermochte (Z. 1871, 132). Radziszewski erhielt in ebendemselben Falle nur eine geringe Menge einer Säure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich war (Ber. 7, 142).

In der Siedetemperatur erfolgt die Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol viel langsamer, das Chloriren von 50 Grm. Äthylbenzol bis zu der dem Chloräthylbenzol entsprechenden Zunahme des Gewichtes erfordert 6—7 Stunden Zeit. Ein Versuch, das dargestellte Product mittelst Silberacetat in den Essigäther und dann mittelst Natronlauge in den entsprechenden Alkohol zu überführen, war ohne Erfolg, die erhaltenen Producte waren nämlich noch chlorhaltig (wahrscheinlich wegen Anwesenheit von nur theilweise zersetztem (*ex*)-Dichloräthylbenzol), und konnten nicht rein erhalten werden. Dagegen gab dasselbe Chloräthylbenzol beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung ein öliges Product, aus dem sich bald das bei  $123\cdot5^{\circ}$  C.

schmelzende Diphenyldimethyläthan ausgeschieden hatte. Dies beweist, dass das in der Siedetemperatur des Äthylbenzols dargestellte Product das  $\alpha$ -Chloräthylbenzol enthält. Bei Wiederholung der Arbeiten von Fittig und Kiesow das genannte Chloräthylbenzol mittelst Cyankalium und Kalihydrat in die Hydrozimmtsäure zu überführen, stiess ich auf Schwierigkeiten, und wiewohl ich genau den Vorschriften dieser Chemiker folgte, wiederholten sich die bereits bei dem  $\alpha$ -Chloräthylbenzol beschriebenen Erscheinungen. Sowohl der bei 190—205° C. siedende Antheil, als auch das rohe, nicht destillirte Product, gab bei zweitägigem Erwärmen mit reinem Cyankalium in alkoholischer Lösung und nachherigem Behandeln mit Kalihydrat Thorpe's Styrolyläthyläther und nur eine ganz geringe Menge einer dickflüssigen Säure, die beim Abkühlen nicht erstarrte. Ihr schwer lösliches Silbersalz krystallisirte aus Wasser in Blättchen und wurde beim Reiben elektrisch. Möglicherweise war die Säure unreine Hydrozimmtsäure, weil geringe Verunreinigungen das Erstarren derselben erschweren, da aber Fittig und Kiesow sie leicht dargestellt hatten und den genannten Weg auch als eine Methode zu ihrer Darstellung anempfehlen, so wäre es wohl im Interesse der Wissenschaft, dass sie die Bedingungen ihrer Bildung näher angeben möchten.

---