

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 k. k. Universität in Lemberg

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1888.)

Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette.

Isopropylbenzol.

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes¹ unternahm ich die Untersuchung des Isopropylbenzols, denn es war wahrscheinlich, dass es sich am Lichte gegen Brom anders verhalten wird, wie die Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten. Wie ich nämlich bereits bewiesen habe, substituirt Brom in den letztgenannten Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung des Lichtes ein Wasserstoffatom an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome der Seitenkette, und bei weiterer Einwirkung auch das zweite Wasserstoffatom an demselben Orte des Moleküls. Weil nun das Isopropylbenzol an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome nur ein einziges Wasserstoffatom enthält, so war die Möglichkeit eines analogen Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffes im Voraus ausgeschlossen. Aber auch die in absoluter Finsterniss, sowie die in Gegenwart von Jod entstehenden Bromsubstitutionsproducte des Isopropylbenzols erweckten Interesse. Ich habe nämlich bewiesen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit

¹ Ber. Bd. 18, 350, 606, 1272; Bd. 19, 212.

einer normalen Seitenkette unter den genannten Bedingungen Gemische von *o*- und *p*-Bromderivaten liefern. Da nun nach Jacobsen das Isopropylbenzol in Gegenwart von Jod reines *p*-Bromisopropylbenzol liefern soll,¹ was später auch von R. Meyer bestätigt wurde,² so schien mir auch diese Thatsache wichtig genug, um sie einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

In der Finsterniss wirkt Brom langsam auf Isopropylbenzol ein und substituirt den Wasserstoff im Benzolkern des Kohlenwasserstoffes. Es gelang mir aber nicht, die Reaction quantitativ durchzuführen, wiewohl ich in absoluter Finsterniss und unter Kühlung mit Wasser arbeitete, erfolgte in geringem Grade die Substitution auch in der Seitenkette, und desshalb ist zur praktischen Darstellung des Productes das Bromiren in Gegenwart von Jod mehr geeignet. Weil das *p*-Bromisopropylbenzol nach Jacobsen bei 217° C. siedet, während der Siedepunkt des *o*-Bromisopropylbenzols nach Fileti bei 205—207° C. liegt,³ so hoffte ich durch sorgfältige fractionirte Destillation die beiden Isomeren von einander trennen zu können, falls sie beide vorhanden wären. Der Versuch führte aber nicht zum Ziele; das in Gegenwart von Jod dargestellte Product gab nämlich nur ein constant bei 217—219° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 mm siedendes Destillat. Inwieferne aber die Oxydation mittelst Kaliumpermanganat ein Mittel zur Ortsbestimmung der Bromatome im Benzolkern abgibt, ist es dennoch ein Gemisch von *o*- und *p*-Bromisopropylbenzol. 5 g des Productes wurden nämlich mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat und 10 g Kalihydrat in 200 cm³ Wasser zehn Stunden lang auf dem Sandbade erwärmt. Es wurde dabei nur wenig angegriffen, jedenfalls schied sich aber am Boden des Gefässes etwas Mangandioxyd aus. Nach Zersetzen des übriggebliebenen Kaliumpermanganats mit Alkohol und nach Abfiltriren von Mangandioxyd schied sich auf Zusatz von Salzsäure die *p*-Brombenzoësäure aus, und in der Lösung konnte man, wiewohl in sehr geringer Menge, auch die *o*-Brombenzoësäure nachweisen. Um aber sicher zu gehen, wurden die

¹ Ber. 12, 430.

² J. pr. 34, 94.

³ Gazz. chim. ital. 16, 131.

Filtrate von fünf auf die beschriebene Weise ausgeführten theilweisen Oxydationen zur weiteren Untersuchung vereinigt, der grösste Theil der *p*-Brombenzoësäure mittelst Salzsäure ausgeschieden und das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction auf dem Wasserbade eingedampft. Die auf Zusatz von Salzsäure ausgeschiedene Säure wurde nun mit Äther ausgezogen und nach Verdampfen desselben in Barytwasser gelöst. Nach Eindampfen dieser Lösung wurde nun aus der zurückgebliebenen Salzmasse das äusserst leicht lösliche Barytsalz der *o*-Brombenzoësäure mit einer geringen Menge von Wasser aufgenommen, aus dieser Lösung die Säure mittelst Salzsäure ausgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 147—148° C. Das in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod dargestellte Product zeigte ganz dasselbe Verhalten, es siedete bei 217—219° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 mm, und gab bei der auf dieselbe Weise ausgeführten Oxydation neben *p*-Brombenzoësäure auch die *o*-Brombenzoësäure.

Die angeführten Untersuchungen beweisen, dass das Bromisopropylbenzol, welches durch Einwirkung von Brom auf Isopropylbenzol in Gegenwart von Jod, oder auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod sich bildet, ein Gemisch von *o*- und *p*-Bromisopropylbenzol ist, und dass in dieser Hinsicht das Isopropylbenzol dasselbe Verhalten zeigt wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten. Über die verhältnissmässige Menge der beiden Isomeren kann die Menge der Oxydationsproducte keinen Aufschluss geben. Es ist möglich, dass in dem Rohproducte das *p*-Bromisopropylbenzol in einer viel grösseren Menge vorhanden ist als das *o*-Bromisopropylbenzol, aber andererseits ist es Thatsache, dass die Producte der Orthoreihe sehr leicht einer vollständigen Verbrennung unterliegen. Auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf rohes Bromtoluol, welches unzweifelhaft sehr viel *o*-Bromtoluol enthält, tritt die *o*-Brombenzoësäure in viel geringerer Menge auf, als die *p*-Brombenzoësäure, und um so mehr kann dies der Fall sein bei der Oxydation des Bromisopropylbenzols, welches nur sehr schwierig angegriffen wird, und in Folge dessen einer viel längeren Einwirkung des Oxydationsmittels ausgesetzt werden muss. Der von Fileti für das *o*-Bromisopropylbenzol beobachtete Siedepunkt 205—207° C.

lässt sich mit der beschriebenen Untersuchung nicht in Einklang bringen; vielleicht ist derselbe zu niedrig bestimmt worden, weil sonst eine wenigstens angenäherte Trennung der beiden Isomeren durch fractionirte Destillation zu erwarten wäre.

Lässt man auf das Isopropylbenzol 1 Molekül Brom unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes einwirken, so erfolgt die Substitution äusserst schnell, und das Einwirkungsproduct bildet nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium eine fast wasserhelle Flüssigkeit, welche bei -20° C. nicht erstarrt. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat gibt es einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber, und eine auf diese Weise ausgeführte Brombestimmung gab 38.3% Br. anstatt 40.2% , also eine Zahl, die ziemlich nahe der Zusammensetzung $C_9H_{11}Br$ entspricht. Dennoch ist es kein (ex)Bromisopropylbenzol, ¹ wie aus dem unten Mitgetheilten erhellt. Es wurden nämlich 100 g des Productes anhaltend destillirt, in der Hoffnung, dass durch Zersetzung desselben sich unter Ausscheidung von Bromwasserstoff das dritte bis nunzu unbekannte Phenylallyl bilden werde. Bei den ersten Destillationen entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und im Kolben blieb jedesmal ein dunkel gefärbter Rückstand, bis endlich nach etwa fünfzehnmaliger Destillation kein Bromwasserstoff mehr entwich, und die Flüssigkeit ohne Rückstand überging. Dieselbe erwies sich aber als unangegriffenes Isopropylbenzol. ² Es wurden auf diese Weise 24 g unangegriffenen Kohlenwasserstoffes wieder gewonnen, also beinahe die Hälfte von derjenigen Menge (60 g), welche zur Darstellung von 100 g des oben erwähnten Rohproductes nöthig war, ein kleiner Theil ging nämlich bei den wiederholten Destillationen verloren.

Dieses Verhalten zeigt, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf Isopropylbenzol unter dem Einflusse des Lichtes zugleich zwei Wasserstoffatome in der Seitenkette des Kohlenwasserstoffes substituirt werden unter Bildung eines (ex)Dibromisopropylbenzols, während die Hälfte des Isopropylbenzols unan-

¹ Nach Baeyer's Nomenclaturvorschlag, Ber. 17, 963.

² Daneben ging bei $220-240^{\circ}$ C. nur eine ganz geringe Menge eines bromhaltigen Körpers über, der sich mit Brom direct zu einem öligen Producte verband.

gegriffen bleibt. Bei der Destillation des Productes wird nun die unangegriffene Hälfte des Kohlenwasserstoffes wieder gewonnen, während das Substitutionsproduct sich vollständig zersetzt. Das Isopropylbenzol verhält sich also gegen Brom am Lichte ganz verschieden von den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten.

Behandelt man das Isopropylbenzol mit 2 Molekülen Brom im directen Sonnenlichte, so bildet sich das (ex)\Dibromisopropylbenzol als ein öliges Product, welches bei -17° C. nicht erstarrt. Die Constitution desselben wurde nicht näher untersucht.

Isobutylbenzol.

Weil das Isobutylbenzol sich nach der Methode von Friedel und Crafts nicht darstellen lässt, indem bei der Einwirkung von Isobutylehlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid sich das tertiäre Butylbenzol bildet,¹ habe ich den zu diesen Untersuchungen erforderlichen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Isobutyljodid in Benzollösung dargestellt. Sowohl in Gegenwart von Jod, als auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod, substituirt Brom den Wasserstoff im Benzolkern des Isobutylbenzols. Das Bromisobutylbenzol siedet bei $232.5-233.5^{\circ}$ C. (i. D.) bei 739 mm Luftdruck und erstarrt nicht bei -18° C. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0.2116 g Substanz gaben 0.1844 g AgBr,
entsprechend 37.08% Br anstatt 37.55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Um zu entscheiden, ob es ein einheitliches Product ist oder ein Gemisch von Isomeren, habe ich es mit Kaliumpermanganat zu oxydiren versucht. Zu dem Zwecke wurden 5 g Bromisobutylbenzol mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat und 10 g Kalihydrat in 150 cm³ Wasser mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt, nach dieser Zeit schied sich aber nur eine ganz geringe Menge von Mangandioxyd aus. Nach Zersetzen des Kaliumpermanganats mit Alkohol enthielt das Filtrat nur eine

¹ Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 615.

ganz geringe Menge *p*-Brombenzoësäure, die *o*-Brombenzoësäure konnte darin nicht nachgewiesen werden. Der Versuch lässt also die Frage unentschieden, aber aus den bei Bromisopropylbenzol erörterten Gründen berechtigt er nicht zu dem Schlusse, dass in dem rohen Bromisobutylbenzol kein *o*-Bromisobutylbenzol vorhanden ist. Auch von der Chromsäuremischung wird das Bromisobutylbenzol ziemlich schwierig oxydirt, und liefert dabei die *p*-Brombenzoësäure.

Im directen Sonnenlichte ist das Isobutylbenzol gegen Brom sehr empfindlich. Das Einwirkungsproduct von 1 Molekül Brom zersetzt sich bei der Destillation unter Ausscheidung von Bromwasserstoff und liefert einen bei 180—185° C. siedenden Kohlenwasserstoff, welcher sich mit Brom direct zu einem öligen Bromide verbindet. Es ist zu erwähnen, dass Perkin beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natron ein bei 184—186° C. siedendes Isobutenylbenzol erhalten hatte, welches sich mit Brom direct ebenfalls zu einem öligen Bromide verband, ¹ dasselbe lieferte aber mit alkoholischem Kali ein Bromisobutenylbenzol, welches mit Brom ein festes bei 63·5° C. schmelzendes Tribromid gab. Ich habe das oben erwähnte ölige Bromid ebenfalls mit alkoholischem Kali behandelt, das Einwirkungsproduct lieferte aber bei directer Verbindung mit Brom ein öliges Product, welches bei —18° C. nicht erstarrte. Es ist also wahrscheinlich, dass der oben erwähnte bei 180—185° C. siedende ungesättigte Kohlenwasserstoff nicht identisch ist mit dem Isobutenylbenzol von Perkin.

Beim Behandeln des Isobutylbenzols mit 1 Molekül Brom am Lichte und dann mit 1 Molekül in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade bildet sich auch ein öliges Product.

Das secundäre Butylbenzol.

Das secundäre Butylbenzol wurde durch Einwirkung von normalem Butylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. ² Wie das Isobutylbenzol, so liefert auch dieses sowohl beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von

¹ Journ. of the chem. soc. 35, 138.

² Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 617.

Jod, als auch in absoluter Finsterniss ohne Zusatz von Jod, ein (en)Brombutylbenzol. Dasselbe siedet bei 235·5—237° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 739 *mm* und erstarrt nicht bei —18° C. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·2086 *g* Substanz gaben 0·1836 *g* AgBr,
oder 37·44% Br anstatt 37·55% berechnet für C₁₀H₁₃Br.

Ob dasselbe ein einheitliches Product ist oder ein Gemisch von Isomeren, lässt sich durch Oxydation desselben nicht entscheiden. Nach siebentägigem anhaltendem Erwärmen im Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kalihydrat ¹ wurde es nur sehr wenig angegriffen, und lieferte nur eine ganz geringe Menge *p*-Brombenzoesäure. Viel leichter gibt es dieselbe Säure bei der Oxydation mit Chromsäuremischung.

Gegen das Licht ist das secundäre Butylbenzol bei der Einwirkung von Brom sehr empfindlich. Wegen der analogen Constitution desselben mit dem Isopropylbenzol wäre es von Interesse zu ermitteln, ob in diesem Kohlenwasserstoffe beim Behandeln mit 1 Molekül Brom im Sonnenlichte auch nicht zugleich zwei Wasserstoffatome der Seitenkette durch Brom substituirt werden, die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials liess mir aber diese Frage nicht entscheiden.

Beim Behandeln mit 1 Molekül Brom am Lichte und dann mit 1 Molekül in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade liefert es ein öliges Bromid, welches bei —18° C. nicht erstarrt.

Das tertiäre Butylbenzol (Trimethylphenylmethan).

Beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von Jod, oder auch in der Finsterniss ohne Zusatz von Jod, liefert dieser Kohlenwasserstoff ein (en)Brombutylbenzol, welches bei 230 bis 230·5° C. (i. D.) bei einem Luftdruck von 736 *mm* siedet, und bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1·2572 besitzt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

¹ Wie beim Bromisobutylbenzol wurden auch hier auf 5 *g* des Productes 20 *g* Kaliumpermanganat, 10 *g* Kalihydrat und 150 *cm*³ Wasser angewendet.

0·2460 g Substanz gaben 0·2156 g AgBr,
oder 37·29% Br, anstatt 37·55% berechnet für $C_{10}H_{13}Br$.

Beim Abkühlen erstarrt es leicht und vollständig zu einer aus feinen langen Nadeln zusammengesetzten harten Masse und schmilzt bei 13—14° C.

Wenn die (en)Bromderivate des Isobutylbenzols und des secundären Butylbenzols von Kaliumpermanganat nur äusserst schwierig angegriffen wurden, und nur eine ganz geringe Menge von *p*-Brombenzoësäure lieferten, wird das Bromderivat dieses Kohlenwasserstoffes von Kaliumpermanganat gar nicht angegriffen. Auch von Chromsäuremischung wird es nur sehr schwierig angegriffen, beispielsweise habe ich bei zweistündigem Kochen von 6 g des Productes mit 30 g Kaliumbichromat 40 g concentrirter Schwefelsäure und 100 cm^3 Wasser keine Spur einer Oxydation bemerken können. Erst beim Erhitzen mit einer ganz concentrirten Lösung von Kaliumbichromat nach Zusatz eines grossen Überschusses concentrirter Schwefelsäure wird es angegriffen, dann aber verbrannt, ohne eine Brombenzoësäure zu liefern. Ebenso verhält es sich auch mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig.

Lässt man dieses Bromderivat des tertiären Butylbenzols längere Zeit bei einer Temperatur von circa 10° C. stehen, so scheiden sich aus ihm lange und ziemlich dicke Krystalle aus, welche von dem noch flüssigen Producte durch Abgiessen und Auspressen befreit, bei 16·5° C. schmelzen und constant bei 230·5° C. sieden. Ob der kleine Unterschied in dem Schmelzpunkte dieses Körpers und des oben erwähnten rohen Bromderivates von einer geringen Verunreinigung des letzteren herrührt, oder ob man da mit zwei Isomeren von nahe liegendem Schmelzpunkte zu thun hat, kann ich nicht mit Sicherheit entscheiden, muss aber hinzufügen, dass das zu diesem Versuche angewendete Bromderivat aus ganz reinem tertiärem Butylbenzol (aus tertiärem Butylchlorid) dargestellt und durch wiederholte fractionirte Destillation sehr sorgfältig gereinigt wurde.

Sehr merkwürdig verhält sich das tertiäre Butylbenzol bei Einwirkung von Brom im directen Sonnenlichte, gegenüber allen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer Seitenkette wird es nämlich am Lichte von Brom gar nicht angegriffen, auch

nicht beim Erwärmen bis zur Siedetemperatur. Erst nach einer sehr langen Zeit entfärbt sich eine mit Bromdämpfen gefärbte Probe des Kohlenwasserstoffes, ebenso wie in absoluter Finsterniss. Weil bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenlichte zuerst ein Wasserstoffatom an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome substituiert wird, wie dies wenigstens für das Äthyl das normale Propyl- und Butylbenzol bewiesen wurde, und weil das erste Kohlenstoffatom der Seitenkette des tertiären Butylbenzols eben kein Wasserstoffatom enthält, so lag die Vermuthung nahe, dass dies die Ursache des merkwürdigen Verhaltens dieses Kohlenwasserstoffes ist. Alsdann müsste aber auch das tertiäre Amylbenzol gegen Licht unempfindlich sein, was durch Versuche nicht bestätigt wurde. Es ist merkwürdig, dass auch das in Gegenwart von Jod, oder in der Finsterniss dargestellte Bromderivat des tertiären Butylbenzols bei weiterer Einwirkung von Brom gegen Licht vollkommen unempfindlich ist, ebenso wie der Kohlenwasserstoff.

Isoamylbenzol.

Ebenso wie die anderen Kohlenwasserstoffe liefert auch das Isoamylbenzol sowohl beim Behandeln mit 1 Molekül Brom in Gegenwart von Jod, als auch ohne Zusatz von Jod in der Finsterniss, ein(en)Bromisoamylbenzol. Dasselbe siedet bei 253—255° C. (i. D.) bei 736 mm Luftdruck und besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1·2144. Eine Analyse desselben lieferte nachstehende Resultate:

0·2480 g Substanz gaben 0·2019 g AgBr,
oder 34·63% Br, anstatt 35·24% berechnet für C₁₁H₁₅Br.

Von Oxydationsmitteln wird es nur sehr schwierig angegriffen und liefert mit Kaliumbichromat nach Zusatz eines Überschusses von Schwefelsäure die *p*-Brombenzoësäure.

Gegen Licht ist das Isoamylbenzol bei der Einwirkung von Brom empfindlich. Das unter diesen Bedingungen dargestellte (ex)Bromisoamylbenzol ist flüssig und zersetzt sich bei der Destillation in Bromwasserstoff und in Phenylisoamylen. Es ist also dasselbe Product, welches ich bereits durch Einwirkung von

1 Molekül Brom auf siedendes Isoamylbenzol dargestellt habe.¹ Behandelt man es noch mit 1 Molekül Brom, aber in der Finsterniss beim Erwärmen im Wasserbade, so erstarrt es vollständig zu einer harten Masse. Das Product krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 128–129° C. schmelzen, es ist also dasselbe (ex)Dibromisoamylbenzol, welches ich bereits sowohl durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf siedendes Isoamylbenzol, als auch durch directe Verbindung des Phenylisoamylens mit Brom dargestellt habe.²

Indem ich mit der vorliegenden Arbeit einen Theil meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen zum Abschluss bringe, will ich noch in Kürze die bis nunzu erzielten Resultate zusammenstellen. Vor Allem erhellt aus allen meinen über diesen Gegenstand publicirten Arbeiten, dass bei der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe absolute Finsterniss und directes Sonnenlicht in derselben Richtung Einfluss ausüben, wie niedere Temperatur, wie man sie durch Abkühlen des Reactionsproductes mit Wasser oder Eis erzielt, und höhere Temperatur, etwa die Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffes. In absoluter Finsterniss und in niederer Temperatur erfolgt nämlich eine Substitution der Wasserstoffatome im Benzolkern der Kohlenwasserstoffe, im directen Sonnenlichte dagegen werden Wasserstoffatome in den Seitenketten substituirt, ebenso, wie in der Siedetemperatur. Freilich muss man Sorge tragen, dass bei der Einwirkung nicht zugleich zwei Ursachen entgegengesetzte Einflüsse ausüben. Wie nämlich bei der Einwirkung in der Finsterniss auch eine theilweise Substitution in der Seitenkette der Kohlenwasserstoffe erfolgen kann, wenn sich das Product zu stark erwärmt, und dies in höherem oder geringerem Grade, je nach der Natur des entsprechenden Kohlenwasserstoffes, so kann auch bei der Einwirkung am Lichte eine theilweise Substitution im Benzolkern erfolgen, wenn man nicht im directen Sonnenlichte, sondern etwa im zerstreuten Tageslichte arbeitet. Zur praktischen Darstellung

¹ Ann. 218, 393.

² L. c. 394.

der Substitutionsproducte im Benzolkern ist deshalb das Arbeiten in absoluter Finsterniss etwas umständlich, zumal unter diesen Bedingungen die Einwirkung ziemlich langsam erfolgt. Hier leistet die ältere Methode, nämlich ein Zusatz von Jod, gute Dienste. Nur bei der Darstellung der Brommesitilene ist ein Zusatz von Jod überflüssig, weil hier die Substitution rasch und vollständig im Benzolkern erfolgt. Dagegen kann ich zur praktischen Darstellung der (ex)Bromderivate der Kohlenwasserstoffe das Arbeiten in directem Sonnenlichte sehr empfehlen. Die Einwirkung erfolgt hier so rasch, dass man sich in kurzer Zeit beliebige Mengen der Derivate darstellen kann, und man erhält so reine Producte, wie man sie in der Siedetemperatur der Kohlenwasserstoffe niemals im Stande ist darzustellen.

Was die Art der sich bildenden Derivate anbelangt, so entstehen sowohl bei der Einwirkung in absoluter Finsterniss als auch in Gegenwart von Jod Gemische von *o*- und *p*-Bromverbindungen. Bewiesen wurde dies an Toluol, Äthylbenzol, dem normalen Propylbenzol und Isopropylbenzol. Bei den anderen Kohlenwasserstoffen, welche von Kaliumpermanganat fast gar nicht angegriffen werden, kann man dies nicht mehr auf diesem Wege entscheiden, da sie erst beim Erwärmen mit Chromsäuremischung oxydirt werden und dann nur die *p*-Brombenzoesäure liefern.

Im directen Sonnenlichte erfolgt bei Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten die Substitution des ersten Wasserstoffatoms an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatom, ebenso wie dies von Radziszewski für die Siedetemperatur dieser Kohlenwasserstoffe bewiesen wurde. Wahrscheinlich verhalten sich diese Kohlenwasserstoffe analog auch bei der Einwirkung von Chlor, wenigstens habe ich dies für das Äthylbenzol bewiesen.¹ Das Isopropylbenzol zeigt aber hier ein ganz verschiedenes Verhalten, da in diesem Kohlenwasserstoffe bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom im Sonnenlichte zugleich zwei Wasserstoffatome in der Seitenkette substituirt werden.

Es gibt aber auch Fälle, dass bei der Einwirkung von Brom im Sonnenlichte sich andere Substitutionsproducte bilden, als in

¹ Monatshefte f. Chemie, Bd. IX, S. 621.

der Siedetemperatur. So lässt sich das Mesitylbromid, welches sich ziemlich leicht durch Einwirkung von Brom auf siedendes Mesitylen bildet, durch Einwirkung im Sonnenlichte nicht darstellen, weil sich dabei nur ein Gemisch von Brommesitylen und *p*-Brommesitylbromid bildet.¹ Ebenso bilden sich bei der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit normalen Seitenketten ketonartige Substitutionsproducte, in welchen zwei Bromatome sich an dem dem Benzolkern zunächst gelegenen Kohlenstoffatome befinden,² während in der Siedetemperatur, wie dies Radziszewski bewiesen hatte, die Substitution an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt.³ Wie einerseits dieses verschiedene Verhalten der Kohlenwasserstoffe ein Mittel abgibt zur leichten Darstellung solcher Derivate, die man in der Siedetemperatur nicht darstellen kann, so sind auch andererseits solche Unterschiede zwischen dem Einflusse des Lichtes und der Wärme, und solche unerwartete Ausnahmen, wie das Mesitylen, eben erwünscht für mögliche theoretische Betrachtungen dieses Gegenstandes. Hieher gehört auch die merkwürdige vollkommene Unempfindlichkeit des tertiären Butylbenzols gegen Licht und Wärme.

¹ Ber. 19, 213.

² Ber. 18, 353, 1275, 1276.

³ Ber. 6, 492, auch 9, 261.