

Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe

von

Dr. O. Srpek.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

Bekanntlich tritt bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten die Substitution durch Halogene in der Seitenkette bei erhöhter Temperatur, oder wie J. Schramm¹ nachgewiesen hat, bei Einwirkung directen Sonnenlichtes ein, während der Ersatz im Kerne bei Abschluss von Licht und bei Gegenwart von Chlorüberträgern stattfindet. Hienach erscheint die Darstellung von zweifach substituirtten aromatischen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_6H_4A , $C_nH_{2n}B$ nach zwei verschiedenen Methoden leicht ausführbar, bei welchen die Verbindungen C_6H_4A , C_nH_{2n+1} oder $C_6H_5C_nH_{2n}B$ als Zwischenproducte gewählt werden.

Versuche, das *p*-Brombenzylchlorid darzustellen, welches anderweitig verwendet werden sollte, haben nun ein ganz eigenthümliches, von der erwähnten Regel abweichendes Resultat ergeben.

Zunächst ging ich vom Benzylchlorid aus, das bei Gegenwart von Jod allmählig im Dunklen mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Brom versetzt wurde, und zwar wurden zu 100 *g* Benzylchlorid 5 *g* Jod zugesetzt und 126 *g* Brom langsam zutropfen gelassen. Nach etwa 36 Stunden war die ganze Brommenge eingetragen, nach weiteren 12 Stunden war das Brom soweit aufgenommen, dass der Kolbeninhalt nur schwach gefärbt erschien. Nun wurde die Flüssigkeit in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, die Mutterlauge abgesaugt und durch

¹ Bd. XVII, 2922. XVIII, 850, 606, 1272.

Waschen mit Alkohol entfernt und so schön weisse Nadeln erhalten. Scharf abgepresst wog das rohe Product 55 g. Dieser Körper ist in Benzol, Äther, Petroläther, sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Weingeist schwer löslich und greift der Dampf die Augen empfindlich an.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der anfängliche Schmelzpunkt von 36° langsam auf 56° C., dann nach etwa 10—12maligem Umkrystallisiren auf 59° C., dann aber nicht mehr. Trotzdem aber liegt, wie die Analysen zeigen, ein Gemisch vor. Die Analyse erfolgte derart, dass einmal in Alkohol gelöst und mit concentrirter Silbernitratlösung bei möglichst abgehaltem Tageslichte gekocht, also das Halogen der Seitenkette ermittelt, das andere Mal der Gesamthalogengehalt nach Carius bestimmt wurde. In beiden Fällen wurde das gewogene Halogensilber im Chlorstrom bis zum constanten Gewichte erhitzt.

Die Daten zeigen durchwegs, dass Brom allerdings in den Kern, aber auch in die Seitenkette an die Stelle des Chlors eingetreten und die Substanz, deren Schmelzpunkt in keinerlei Weise erhöht werden konnte, ein Gemisch von vorwiegend *p*-Brombenzylbromid (Schmelzpunkt 61°) mit einer im Kern und in der Seitenkette gechlorten Verbindung ist.

Schmelzpunkt	Seitenkette		Gesamthalogen	
	Chlor	Brom	Chlor	Brom
45° C.	2·20%	28·18%		
52	3·19	28·12	7·6 %	51·99%
58—59	3·25	27·80	8·01	51·69

Rechnet man die gefundene Chlormenge auf Brom um, so zeigt sich, dass der Halogengehalt in allen Fällen die Zahlen etwas übersteigt, welche sich für ein zweifach substituirtes Toluol berechnen.

Eine zweite, wie beschrieben, ausgeführte Bromirung gab ganz dieselbe Substanz, auch hier liessen sich durch Umkrystallisiren keine höher als 58—59° schmelzenden Fractionen erhalten, und enthielten alle Krystallisationen schon beim Kochen mit Silbernitrat abspaltbares Brom. Dasselbe eigenthümliche Resultat lieferte die Chlorirung von reinem *p*-Bromtoluol. Sie erfolgte in einem Kolben, der mit elastischen Zu- und Abfuhrschläuchen

versehen und im directen Sonnenlichte auf einer ziemlich empfindlichen Wage aufgehängt war.

Das eingefüllte Bromtoluol wurde durch sehr gelindes Erwärmen verflüssigt, hierauf ohne weiteres Erhitzen ein rascher Chlorstrom eingeleitet. 50 g Bromtoluol brauchten drei Stunden, bis die für 1 Atom Chlor berechnete Gewichtszunahme von 21 g eingetreten war. Nach dem Erwärmen, Absaugen, Waschen mit Alkohol und scharfem Abpressen erhielt ich 28 g krystallisirte Substanz. Die Verarbeitung erfolgte genau so wie früher, auch hier stieg der Schmelzpunkt sehr allmählig und blieb dann bei 52° C. stehen. Alle Fractionen schieden mit Silbernitrat erwärmt Bromsilber ab.

Schmelzpunkt	Seitenkette		Gesamthalogen	
36°	1·9 % Cl	31·6% Br	13·8% Cl	43·4 % Br
52°	3·26	27·8	7·9	50·76

Auch hier findet man nach Zurechnung des auf Brom berechneten Chlors zu der gefundenen Brommenge höhere Zahlen, als sich für ein Dibromtoluol berechnen, dass also allen Fractionen in kleiner Menge höher substituirt Toluole anhaften müssen.

Trotz der Differenz in Zusammensetzung und Schmelzpunkt ist die in beiden Fällen erhaltene krystallisirte Verbindung im Wesentlichen nichts Anderes als *p*-Brombenzylbromid, dem schwer zu beseitigende halogenreichere Verunreinigungen anhaften. Abgesehen von den mitgetheilten Daten, spricht dafür vor Allem der Umstand, dass durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, die nebenbei bemerkt, rasch verläuft, reichliche Mengen einer in kleinen Blättchen krystallisirenden, bromhältigen Säure gebildet werde, die nach Schmelzpunkt (251° C.) und Löslichkeit in Alkohol, Äther und Wasser zweifellos *p*-Brombenzoesäure ist.

Die Entstehung des Brombenzylbromids lässt sich in keiner Weise erklären, als durch die Annahme, dass Chlor und Brom sich auch in aromatischen Verbindungen, u. zw. gegenseitig verdrängen können und die verdrängten Elemente gleichfalls substituiren, welche Annahme aber die gleichzeitige Entstehung eines zweifach gechlorten Toluols, vielleicht von *p*-Chlorbenzylchlorid bedingt.

Ich habe versucht, letzteres aus den öligen Nebenproducten und alkoholischen Mutterlaugen zu isoliren, es ist mir dies nicht gelungen, doch ist die Anwesenheit desselben ziemlich wahrscheinlich, da die öligen Nebenproducte mit alkoholischem Silbernitrat gekocht, relativ viel mehr Chlor abgeben als die krystallisirte Substanz.

Nimmt man die gleichzeitige Bildung von Brombenzylbromid und Chlorbenzylchlorid als erwiesen an, so kann man sie durch folgende Reactionen erklären: Bromtoluol und Chlor geben anfänglich entweder Brombenzylchlorid oder Chlorbenzylchlorid.

Im ersten Fall wird das Brombenzylchlorid durch weitere Einwirkung des Chlors in Chlorbenzylchlorid verwandelt und das verdrängte Brom durch die Einwirkung des Lichtes unterstützt auf unverändertes Bromtoluol normal unter Bildung von Brombenzylbromid wirken, welche Reaction im ersten Falle unmittelbar nach der Bildung des Chlorbenzylchlorids eintritt. In ähnlicher Art kann der anormale Verlauf der Bromirung des Benzylchlorids in zweifacher Weise aufgefasst werden. In beiden Processen wirken die verdrängten Halogene gemäss den Reactionsbedingungen — im Derivate den Kern — im Licht die Seitenkette substituierend, die Einwirkenden aber ebenso auch verdrängend. Welche Folge von Reactionen, wie sie früher erwähnt wurden, wahrscheinlicher ist, kann nicht entschieden werden.

Ich habe versucht, ob Brom und Chlor auch substituierende Gruppen zu verdrängen vermögen und deshalb die Einwirkung von Brom und Chlor auf *o*- und *p*-Nitrotoluol vorgenommen, dabei aber gefunden, dass im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Einwirkung erfolgt. Dieser negative Verlauf zeigt, dass Sonnenlicht auf den Eintritt von Halogen in die Seitenkette nicht allgemein erleichternd wirkt, sondern der Verlauf ebenso wie durch Steigerung der Temperatur von den im Kerne befindlichen Substituenten abhängig ist.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, Toluol durch Jod im directen Sonnenlichte zu verändern.
