Ueber die Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette ;

von *Julian Schramm*,

Supplenten beim k. k. II. Obergymnasium zu Lemberg.

Vor einiger Zeit hatte Radziszewski bewiesen *), daß das Phenylbromäthyl sich bei der Destillation vollständig in Bromwasserstoffsäure und Styrol zersetzt. Das analoge Verhalten des Phenylbrompropyls **) und des Phenylbrombutyls ***) führte ihn zur Annahme, daß diese Zersetzung allen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die in der Seitenkette mehr als ein Atom Kohlenstoff enthalten, gemeinschaftlich ist. In der Absicht, die Richtigkeit der angegebenen Methode zu erproben, beschloß ich die Einwirkung von Brom auch auf die anderen Kohlenwasserstoffe der genannten Reihe zu untersuchen und auf diese Weise die weiteren ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_6H_5 \cdot C_nH_{2n-1}$ darzustellen. Bevor ich die Resultate meiner Arbeit mittheile, will ich in Kurzem das zusammenstellen, was bis jetzt über die genannten ungesättigten Kohlenwasserstoffe veröffentlicht wurde.

Das Styrol wurde von Simon aus dem flüssigen Storax durch Destillation mit Wasser und kohlensaurem Natron erhalten †). Es bildet sich auch bei der Destillation des zimmt-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 498.

) Daselbst **7, 141.

***) Daselbst **8**, 261.

†) Diese Annalen **31**, 287.

sauren Calciums *) und Baryums **) u. dgl. ***). Radziszewski erhielt es bei der Destillation des Phenylbromäthyls †) und durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf Phenyläthylacetat ††). Von den drei theoretisch möglichen Allylbenzolen ist bis jetzt nur eins bekannt von der Formel $C_6H_5-CH=CH-CH_3$. Fittig und Krügener erhielten es als Nebenproduct bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine warme wässrige Lösung des Zimmtalkohols †††); später erhielt es Radziszewski durch Einwirkung von Wärme auf Phenylbrompropyl *); endlich Perkin im Laufe seiner Arbeiten über die Entstehung der ungesättigten aromatischen Säuren aus Hydrobromphenylkrotonsäure **). Ein anderes Phenylallyl von der Formel $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ wurde von Chojnacki erwähnt ***). Es soll entstehen bei Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Allylbromid und Allyljodid mit Benzol. Diese Angabe bedarf aber noch der Bestätigung, denn die Menge des erhaltenen Products war zu gering, als dafs die Eigenschaften desselben erforscht wer-

*) Simon, a. a. O. S. 271; ebenfalls Blyth und Hofmann diese Annalen 53, 323.

**) Cahours und Gerhardt, diese Annalen 39, 96.

***) Engler und Leist erhielten es bei der Destillation des zimmtsäuren und essigsäuren Calciums (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 255) und Emmerling und Engler aus dem secundären Acetophenolalkohol (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 147).

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 140

††) Daselbst 2, 141.

†††) Daselbst 3, 214.

*) Compt. rend. 79, 1153; ebenfalls Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 143.

**) Chem. Soc. Journ. 1877, 2660; Chem. News [3] 3, 211; Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1877, 381.

***) Compt. rend. 76, 1413.

den konnten, und die Arbeiten von Wispek und Zuber *) beweisen, daß durch Einwirkung von Allylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das normale Phenylpropyl entsteht. Von den anderen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe sind noch zwei Phenylbutylene bekannt: das eine von der Formel $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, welches von Aronheim dargestellt wurde**), und das normale Phenylbutylen, erhalten von Radziszewski mittelst der erwähnten Zersetzung des normalen Phenylbutylbromids durch Wärme.

Es ist schon lange bekannt, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer gesättigten Seitenkette ein verschiedenes Verhalten zeigen, je nach der Temperatur, in der man auf sie verschiedene Agentien einwirken läßt. Benzol im Dampfzustand liefert Additionsproducte, wie $C_6H_6Cl_2$, $C_6H_6Cl_4$, $C_6H_6Cl_6$ ***), $C_6H_6Br_2$, $C_6H_6Br_4$, $C_6H_6Br_6$ †); dagegen im flüssigen Zustand und bei niedriger Temperatur wird vor Allem ein Wasserstoffatom substituiert, wie C_6H_5Cl , C_6H_5Br ††). Die weiteren Substitutionsproducte entstehen erst bei längerer Einwirkung eines Ueberschusses der Agentien und bei höherer Temperatur. Viel leichter bilden sich Substitutionsproducte, wenn im Benzol ein Wasserstoffatom durch eine Seitenkette vertreten ist. Fittig machte darauf aufmerksam †††), daß im Toluol ein Wasserstoffatom viel leichter substituiert werden kann als im Benzol, während die anderen Wasserstoffatome auch hier nur schwer vertreten werden. So erhielt De-

*) Ber. d. Krakauer Academ. d. Wissensch. Bd. 8; diese Annalen, vorige Abhandlung.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 1068.

***) Mitscherlich, diese Annalen 18, 172; ebenfalls Müller, Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1862, 414; Le Simple, diese Annalen 137, 122.

†) Mitscherlich, diese Annalen 18, 173.

††) Mitscherlich, daselbst 18, 173.

†††) Diese Annalen 147, 39.

ville durch Sättigung des Toluols mit Chlor das Monochlortoluol*), und Beilstein und Geitner haben gezeigt, daß diese Verbindung immer entsteht, wenn man Toluol bei niedriger Temperatur mit Chlor behandelt**). Auf analoge Weise erhielten Glinzer und Fittig***) und später Kekulé†) das Monobromtoluol. Der Einfluß der Temperatur wird noch mehr ersichtlich, wenn man im Molecul den Ort berücksichtigt, an welchem die Substitution geschieht. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht vor Allem die Para- und nur geringe Mengen Ortho- und Metaverbindung; so verhält sich z. B. das Toluol beim Behandeln mit Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure u. dgl. Wahrscheinlich entsteht desto mehr von der Orthoverbindung, je höher die Temperatur ist, bei der die Einwirkung stattfindet, denn beim Behandeln des Toluols mit Salpetersäure entsteht in höherer Temperatur mehr als die Hälfte der Orthoverbindung. Offenbar nähert sich die Reaction der Seitenkette in dem Maße, wie die Temperatur steigt. Bei der Siedetemperatur des behandelten Körpers geht sie auch vollständig in die Seitenkette hinüber, so entsteht nämlich das Benzylchlorid ††) und das Benzylbromid †††). Bei weiterer Einwirkung auf Toluol im Dampfzustand werden auch die anderen Wasserstoffatome der Methylgruppe substituiert; so entstehen nach einander die Verbindungen $C_6H_5-CH_2Cl$, $C_6H_5-CHCl_2$ und $C_6H_5-CCl_3$.

Besonders interessant ist die Ordnung, in welcher die Wasserstoffatome substituiert werden, wenn die Seitenkette

*) Diese Annalen **44**, 307.

**) Zeitschrift für Chemie 1866, 17.

***) Diese Annalen **133**, 47 und **136**, 301.

†) Daselbst **137**, 183 und 192.

††) Cannizzaro, diese Annalen **66**, 129 und **96**, 246; ebenfalls Beilstein und Geitner, Zeitschr. f. Chem. 1866, 17.

†††) Kekulé, diese Annalen **137**, 190.

mehrere Kohlenstoffatome enthält. Die Arbeiten Radziszewski's über die Einwirkung von Brom auf solche Kohlenwasserstoffe *) beweisen, daß zuerst ein Wasserstoffatom der Gruppe CH_2 substituiert wird, welche unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist; das zweite Bromatom substituiert den Wasserstoff der benachbarten Gruppe. Radziszewski hat nämlich gezeigt, daß der aus Phenylbromäthyl durch Einwirkung von essigsäurem Silber und Natronlauge erhaltene Alkohol bei der Oxydation Acetophenon liefert **), und daß das durch Behandeln des Aethylbenzols mit 2 Mol. Brom erhaltene Dibromstyrol, mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 190°C. erwärmt, in Bromwasserstoffsäure und Monobromstyrol zerfällt ***). Die letzte Thatsache spricht unzweifelhaft dafür, daß das Dibromstyrol die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CHBr---CH}_2\text{Br}$, nicht aber $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CHBr}_2$ besitzt, denn im letzteren Falle müßte unter den angeführten Bedingungen das Aldehyd der Phenylessigsäure entstehen. Zugleich hat der genannte Chemiker bewiesen, daß die einmal mit Brom substituierten Kohlenwasserstoffe bei der Destillation in Kohlenwasserstoffe mit einer ungesättigten Seitenkette, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_n\text{H}_{2n-1}$ übergehen, welche sich mit Brom direct verbinden und feste, schön krystallisirende Körper liefern. Auf Anregung Radziszewski's beschloß ich nun, die Einwirkung von Brom auch auf die Kohlenwasserstoffe mit fünf und sechs Atomen Kohlenstoff in der Seitenkette zu untersuchen. Da aber aufser Fittig's Amylbenzol†) und dem Diäthyltoluol von Lippmann und Louguine††)

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 492; **7**, 140; **8**, 260; Compl. rend. **78**, 1153.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7, 141 und 142.

***) Dasselbst **6**, 493.

†) Diese Annalen **129**, 370 und **131**, 313.

††) Compl. rend. **65**, 349; diese Annalen **145**, 107.

keine weiteren homologen Kohlenwasserstoffe bekannt sind, habe ich zu diesem Zweck folgende synthetisch dargestellt :

- 1) Das normale Amylbenzol.
- 2) Das Amylbenzol von Fittig und Tollens (Isoamylbenzol).
- 3) Das Hexylbenzol.

Die chemische Zusammensetzung dieser Körper wurde durch Analysen festgestellt.

Durch Einwirkung von Brom und Wärme auf diese Kohlenwasserstoffe habe ich die entsprechenden ungesättigten Verbindungen erhalten, nämlich :

- I. Das normale Phenylamylen.
- II. Das Phenylisoamylen, welches analysirt wurde.
- III. Das Phenylhexylen.

Durch directe Vereinigung dieser Kohlenwasserstoffe mit Brom habe ich die drei entsprechenden Dibromverbindungen dargestellt, deren chemische Zusammensetzung ebenfalls durch Analysen bestätigt wurde. Die erhaltenen Körper werde ich der Reihe nach beschreiben.

1) *Das normale Amylbenzol*, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

Diesen Kohlenwasserstoff habe ich erhalten durch Einwirkung von Natrium auf Benzylbromid und das normale Butylbromid. Professor Freund, welcher gröfsere Mengen des normalen Butylalkohols durch Gährung von Melasse erhalten hatte, war so gütig, mir für diesen Zweck eine genügende Menge des normalen Butylbromids zuzuertheilen; für dieses seltene Präparat will ich ihm hiermit meinen Dank aussprechen.

Auf ein Gemisch entsprechender Mengen der genannten Bromverbindungen wirkt Natrium schnell ein und die ganze Masse erwärmt sich stark. Es zeigte sich daher vortheilhaft, die erforderliche Menge von Natrium portionenweise und in

Zwischenräumen zuzusetzen und den Kolben mit Wasser abzukühlen. Nach Beendigung der Reaction wurde zuerst die gelb gefärbte Flüssigkeit abgegossen und der Rest durch starkes Erwärmen des Bromnatriums in einer Retorte ausgeschieden, denn ein Theil der Producte wird auch nach mehrmaligem Extrahiren mit Aether vom Bromnatrium zurückgehalten und der Verlust ist bedeutend. Das Hauptproduct geht bei der Destillation zwischen 140 und 240° C. über; unter den Nebenproducten befand sich normaler Octylwasserstoff, Dibenzyl und eine geringe Menge eines dickflüssigen Oels. Beim Fractioniren des Hauptproducts, zuletzt über metallisches Natrium, wurde endlich eine genügende Menge des normalen Amylbenzols bei 200,5 bis 201,5° C. ausgeschieden. Die Analysen dieses Körpers ergaben folgende Zahlen.

I. 0,1875 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,6150 CO₂ und 0,1855 H₂O.

II. 0,2084 g gaben 0,6806 CO₂ und 0,2033 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆	Gefunden	
		I.	II.
C	89,19	89,44	89,06
H	10,81	11,02	10,87.

Das normale Amylbenzol ist also der dritte von den bekannten Kohlenwasserstoffen mit fünf Kohlenstoffatomen in der Seitenkette. Es ist eine farblose Flüssigkeit von einem sehr angenehmen Geruch, der an Fittig's Amylbenzol, besonders aber an das Propyl- und das normale Butylbenzol erinnert. Es siedet bei 200,5 bis 201,5° C. (nicht corr.) bei 743 mm Luftdruck. Das spec. Gewicht ist 0,8602 bei 22° C. Der beobachtete Siedepunkt entspricht dem periodischen Gesetz der Siedetemperaturen in homologen Reihen, wie es die Tabelle ersichtlich macht:

Die normalen Kohlenwasserstoffe $C_6H_6-C_nH_{2n+1}$	Siedepunkt	Differenz
Methylbenzol	111° C.	} 22° 24° 28° 20,5-21,5°
Aethylbenzol	133° C.	
Propylbenzol	157° C.	
Butylbenzol	180° C.	
Amylbenzol	200,5-201,5° C. (nicht corr.)	

2) Das Isoamylbenzol, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$.

Die Methode, mittelst welcher schon Fittig und Tollens *) und später Bigot und Fittig **) diesen Kohlenwasserstoff dargestellt haben, habe ich insofern verändert, als ich anstatt Benzols wasserfreien Aether als Lösungsmittel angewendet habe. Nach Decantation des entstandenen Products wurde der Rest, wie bei der Darstellung des normalen Amylbenzols, durch starkes Erwärmen des Bromnatriums in der Retorte ausgeschieden. Das Hauptproduct geht bei der Destillation zwischen 185 und 200° C. über und das reine Amylbenzol siedet bei 193° C. bei 736 mm Luftdruck, übereinstimmend mit dem von Fittig und Tollens angegebenen Siedepunkt ***). Bei langsamer Einwirkung und beständiger Abkühlung des Kolbens wurden 34 pC. reines Amylbenzol erhalten. Unter den Nebenproducten befanden sich außer Decylwasserstoff und Diphenyl geringe Mengen eines dickflüssigen Oels, welches bis 340° C. siedete.

Die Analysen ergaben folgende Resultate :

- I. 0,1522 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5012 CO_2 und 0,1490 H_2O .
- II. 0,1772 g Substanz gaben 0,5829 CO_2 und 0,1764 H_2O .

*) Diese Annalen 129, 369 und 131, 313.

**) Dasselbst 141, 160.

***) Der in diesen Annalen 131, 114 angegebene Siedepunkt 195° C. ist ein Druckfehler, worauf Bigot und Fittig (diese Annalen 141, 160) aufmerksam machen.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}$	Gefunden	
		I.	II.
C	89,19	89,90	89,54
H	10,81	10,90	11,08.

3) Das Hexylbenzol, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$,

wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch entsprechender Mengen Benzylbromid und Isoamylbromid dargestellt. Das Natrium wirkt anfangs auf diese Körper nur sehr langsam ein, nach einiger Zeit geht aber die Reaction stürmisch von statten. Es ist deshalb zweckmäßig, anstatt Aether, Benzol als Lösungsmittel anzuwenden und den Kolben beständig abzukühlen. Das Hauptproduct geht bei 220 bis 230° C. über. Nach Ausscheidung der höher siedenden Producte wird aber der Siedepunkt viel niedriger und das Hexylbenzol, über metallischem Natrium gereinigt, siedet bei 212 bis 213° C.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,1937 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,6286 CO_2 und 0,1997 H_2O .

II. 0,1964 g Substanz gaben 0,6402 CO_2 und 0,2049 H_2O .

	Berechnet für $C_{13}H_{18}$	Gefunden	
		I.	II.
C	88,89	88,49	88,89
H	11,11	11,48	11,62.

Das Hexylbenzol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, der an Amylbenzol und andere homologe Kohlenwasserstoffe erinnert, hat ein specifisches Gewicht von 0,8568 bei 16° C. und siedet bei 212 bis 213° C. (733 mm Luftdruck). Es ist also isomer mit dem Amyltoluol von Bigot und Fittig *), das ebenfalls bei 213° C. siedet.

Die dargestellten Kohlenwasserstoffe wurden nun der Einwirkung von Brom in der Weise ausgesetzt, daß, die Bromdämpfe mit einem Strom von Kohlensäureanhydrid über

*) Diese Annalen 141, 160.

die in einer Retorte erwärmte Flüssigkeit geleitet wurden. Um Verluste zu vermeiden stand die Retorte mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung.

I. Die Einwirkung von Brom auf das normale Amylbenzol.

Das normale Amylbenzol, mittelst eines Oelbades auf 150 bis 155° C. in der Retorte erwärmt, absorbiert Bromdämpfe stark und vollständig, bei gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Lässt man eine einem Molecul entsprechende Brommenge einwirken, so bildet sich die Monobromverbindung, eine ölartige, bräunlich gefärbte Flüssigkeit. Bei der Destillation entwickelt dieses Product beträchtliche Mengen Bromwasserstoffsäure und nach vollständiger Zersetzung geht die Flüssigkeit bei 207 bis 215° C. über. Der zwischen 210 und 215° C. destillirende Theil verbindet sich direct mit Brom, wenn man ihn mit Bromwasser versetzt; das Product sammelt sich auf dem Boden des Gefäßes als eine dicke milchige Flüssigkeit, die langsam, aber gänzlich erstarrt. Bei der genannten Temperatur von 210 bis 215° C. siedet also das normale Phenylamylen.

Der durch die directe Verbindung des Phenylamylens mit Brom sich bildende feste Körper gab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2605 g Substanz gaben 0,3215 AgBr, oder 0,1368 Brom.

Dies entspricht 52,514 pC. Brom, anstatt 52,287 pC.; berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$.

Das Dibromid des normalen Phenylamylens von der Constitution $C_6H_5-CHBr-CHBr-CH_2-CH_2-CH_3$, löst sich sehr leicht in Aether und in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich am Boden des Gefäßes als eine dicke ölige Flüssigkeit, welche trotz der Abkühlung erst nach einiger Zeit erstarrt. Krystallisirt in Nadeln oder in Blättchen, schmilzt bei 53 bis 54° C.

II. Die Einwirkung von Brom auf das Isoamylbenzol.

Das Isoamylbenzol absorbiert beim Erwärmen auf 150 bis 155° C. die Bromdämpfe stark und vollständig, wie das normale Amylbenzol. Nach Einwirkung eines Moleculs Brom scheidet sich aus dem entstandenen Product eine geringe Menge weißer nadelförmiger Krystalle ab, welche, von der öltartigen Flüssigkeit getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 128 bis 129° C. schmelzen.

Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate :

0,2520 g Substanz gaben 0,3074 AgBr, oder 0,1806 Brom.

Dies entspricht 51,919 pC. Brom, anstatt 52,287 pC.; berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$.

Der feste Körper ist demnach das Dibromid des Phenylisoamylens. In der genannten Temperatur zersetzt sich also die Monobromverbindung theilweise in Bromwasserstoffsäure und in das Phenylisoamylen, welches sich mit den Bromdämpfen direct zu Dibromid verbindet. In einer höheren Temperatur, bei 180 bis 185° C., bildet sich noch mehr Dibromid, was eben mit der angeführten Deutung seiner Entstehung im Einklang steht. Das von der geringen Menge des Dibromids getrennte Hauptproduct der Einwirkung entwickelt bei der Destillation Bromwasserstoffsäure. Nach mehrmaligem Destilliren wurde es mit Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Aufser geringen Mengen von Amylbenzol, welche in Folge genannter theilweisen Zersetzung des Monobromderivats unangegriffen blieben, wurde endlich eine bei 200,5 bis 201,5° constant siedende Flüssigkeit ausgeschieden, deren Analyse zu folgenden Resultaten führte :

- I. 0,2187 g Substanz gaben nach Verbrennung 0,7212 CO_2 und 0,2001 H_2O .
- II. 0,2460 g gaben 0,8091 CO_2 und 0,2255 H_2O .
- III. 0,2473 g gaben 0,8148 CO_2 und 0,2204 H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{14}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	90,41	89,92	90,05	89,85
H	9,59	10,19	10,25	9,93.

Das Phenylämylen von der Constitution

(Phenylisoämylen) ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,878 bei 16° C. und siedet bei 200,5 bis 201,5° C. bei 737 mm Luftdruck. Wird dasselbe mit Bromwasser versetzt, so verbindet es sich direct mit Brom und erstarrt sogleich vollständig. Der auf diese Weise dargestellte feste Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ führten, nämlich :

0,2907 g Substanz gaben 0,3542 AgBr oder 0,15072 Brom.

Dies entspricht 51,847 pC. anstatt 52,287 pC. Brom.

Das Dibromid des Phenylisoämylens von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHBr--CHBr--CH--}(\text{CH}_3)_2$ löst sich leicht in Aether, Benzol und Toluol auch in der Kälte, schwieriger in Alkohol. Aus heißem Alkohol krystallisirt es leicht in weißen seideglänzenden Nadeln, welche bei 128 bis 129° C. schmelzen. Aus einer concentrirten Alkohollösung scheiden sich die Nadeln in dendritischen moosartigen Aggregaten, aus einer verdünnten Lösung sternförmig aus.

Um zu erfahren, ob sich beim Einwirken von zwei Moleculen Brom auf das Isoämylbenzol dasselbe Dibromid bildet, wurde Brom in einer zwei Moleculen entsprechenden Menge unter sonst gleichen Bedingungen über das Isoämylbenzol geleitet. Die Bromdämpfe wurden vollständig absorbirt und nach dem Erkalten erstarrte die ganze Masse vollständig, so daß diese Reaction quantitativ vor sich geht. Schon nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man ganz reine Nadeln, die bei 128 bis 129° C. schmelzen und mit dem oben beschriebenen Dibromid des Phenylisoämylens identisch sind.

0,3190 g Substanz gaben 0,397 g AgBr oder 0,1689 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Br}_2$	
Br	52,287	52,946.

III. Die Einwirkung von Brom auf das Hexylbenzol,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}=(\text{CH}_3)_2$.

Unter denselben Bedingungen, wie die anderen homologen Kohlenwasserstoffe, absorbiert auch das Hexylbenzol Brom und verwandelt sich in eine öltartige Flüssigkeit. Diese zersetzt sich bei der Destillation unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, und das entstehende Product, welches größtentheils aus Phenylhexylen besteht, verbindet sich direct mit Brom zu einem festen Körper. Die Analyse desselben gab folgende Resultate :

0,2330 g Substanz gaben 0,2748 AgBr oder 0,11693 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2$	
Br	50,00	50,184.

Das Dibromid des Phenylhexylens von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CHBr--CHBr--CH}_2\text{--CH}=(\text{CH}_3)_2$ löst sich leichter in Alkohol als das Dibromid des normalen Phenylamylens und krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, oder in Blättchen, welche bei 79 bis 80° C. schmelzen.

Meine Untersuchungen über die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 5 und 6 Atomen Kohlenstoff in der Seitenkette beweisen, daß sie bei Einwirkung von Brom dasselbe Verhalten zeigen, wie die anderen von Radziszewski untersuchten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Bei Einwirkung von einem Molecul Brom bei 150° C., welche Temperatur sich im Laufe der Arbeiten als zweckentsprechend bewiesen hatte, bilden sich immer die Monobromverbindungen, die sich bei der Destillation zersetzen und in Kohlenwasserstoffe mit einer ungesättigten Seitenkette ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}_n\text{H}_{2n-1}$) übergehen. Die von Radziszewski angegebene Methode kann also wirklich zur Darstellung aller mit Styrol homologen Kohlenwasserstoffe angewendet werden.

Ich will noch die Bemerkung machen, daß Radzi-

szewski durch Erhitzen des Dibromstyrols mit Kalk bis zur schwachen Rothgluth einen Kohlenwasserstoff $C_8H_5-C\equiv CH$ erhalten hatte (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 493), der sich als identisch mit Glaser's Phenylacetylen zeigte; und beim Erhitzen des Dibromids des normalen Phenylbutylens, unter denselben Bedingungen, erhielt er (ebenda **9**, 261) Naphtalin, laut der Gleichung:

Es ist also wahrscheinlich, daß sich überhaupt aus den Dibromiden der Reihe $C_6H_5-C_nH_{2n-1}Br_2$ die mit Phenylacetylen homologen Kohlenwasserstoffe $C_6H_5-C_nH_{2n-2}$ darstellen lassen; aus dem Dibromid des normalen Phenylpropylens würde z. B. unter diesen Bedingungen das Phenylallylen entstehen. Aus den weiteren Dibromiden könnte man auf diese Weise verschiedene Kohlenwasserstoffe der Naphtalin- und vielleicht auch der Anthracen- und Pyrengruppe darstellen, was ein neues Licht auf die Atomverketzung dieser Kohlenwasserstoffe werfen würde.

Schließlich sei es mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer Professor Dr. Br. Radziszewski hier meinen innigsten Dank auszusprechen für die thatkräftige Unterstützung, welche er mir während dieser Arbeit zu Theil worden liefs.

Berichtigung.

Aus der Dissertation des Dr. E. Scheid ist leider eine Textversetzung in dessen Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss des Benzo-chinens“ im 2. Heft des Bandes **218** dieser Annalen übergegangen. Es gehört nämlich das Textstück Bd. **218**, Seite 222, Zeile 12 v. o.

„Es stimmt in seinen Eigenschaften . . .“
bis Seite 223, Zeile 4 v. o.

„H 4,5 4,5.“
nicht dahin, wo es steht, sondern unter Abschnitt IX an den Schluß der Seite 223 nach

„ . . . Alkohol umkrystallisirt.“

A. Geuther.

Geschlossen den 2. Juni 1883.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.