

# ANNALEN

DER

## CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXXVII. Bandes zweites Heft.

### Untersuchungen über aromatische Verbindungen;

von *Aug. Kekulé.*

(Hierzu Tafel II.)

#### I. Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen.

Vor einiger Zeit habe ich, an einem anderen Ort \*), eine auf die Atomigkeit der Elemente begründete Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen mitgetheilt. Seitdem haben sowohl eigene Versuche, als Untersuchungen Anderer, diese Hypothese insoweit bestätigt, daß ihr jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit wohl nicht mehr abgesprochen werden kann, und ich halte es daher für geeignet, sie hier nochmals ihrem Hauptinhalte nach zusammenzustellen. Es scheint mir dieß außerdem noch deshalb zweckmäßig, weil alle Versuche, die mich in der letzten Zeit beschäftigt haben und von welchen ich einige in den nachfolgenden Abschnitten mittheilen will, durch diese theoretischen Ansichten veranlaßt und zum Zweck der experimentellen Prüfung dieser Ansichten ausgeführt worden sind.

\*) Société chimique de Paris, 27. Jan. 1865. (Bulletin de la soc. chim. 1865, I, 98).

Die Theorie der Atomigkeit der Elemente und ganz besonders die Erkenntnis des Kohlenstoffs als vieratomiges Element haben es in den letzten Jahren möglich gemacht, die atomistische Constitution sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, und namentlich aller derjenigen, die ich als „Fettkörper“ bezeichnet habe, in ziemlich befriedigender Weise zu erklären. Man hat es bis jetzt, so weit ich weiß, nicht versucht, dieselben Ansichten auf die aromatischen Verbindungen anzuwenden. Ich hatte zwar schon früher, als ich vor jetzt sieben Jahren meine Ansichten über die vieratomige Natur des Kohlenstoffs ausführlicher entwickelte, in einer Anmerkung \*) angedeutet, daß ich mir schon damals eine Ansicht über diesen Gegenstand gebildet hatte, aber ich hatte es nicht für geeignet gehalten, diese Ansicht ausführlicher zu entwickeln. Die meisten Chemiker, die seitdem über theoretische Fragen geschrieben haben, lassen diesen Gegenstand unberührt; einige erklären geradezu, die Zusammensetzung der aromatischen Verbindungen könne nicht aus der Theorie der Atomigkeit hergeleitet werden; andere nehmen die Existenz einer, aus sechs Atomen Kohlenstoff gebildeten, sechsatomigen Gruppe an, aber sie suchen weder von der Verbindungsweise dieser Kohlenstoffatome, noch von dem Umstand Rechenschaft zu geben, daß diese Gruppe sechs einatomige Atome zu binden vermag \*\*).

---

\*) Diese Annalen CVI, 156.

\*\*\*) Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Klasse der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlaßtes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, daß ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_6H_8$ , der sich vielleicht aus  $C_6H_{12}$  durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, oder der vielleicht durch die unter Austritt von Wasserstoff erfolgende Ver-

Ich will die Gründe hier nicht erörtern, die mich bisher davon abhielten, meine Ansichten der Oeffentlichkeit zu übergeben; was mich jetzt zur Veröffentlichung antreibt, ist der Umstand, dafs sich in letzter Zeit viele Chemiker der Untersuchung aromatischer Substanzen zugewandt haben. Vielleicht können meine Ansichten und die aus ihnen sich herleitenden Consequenzen bei manchen Untersuchungen zweckmäfsige Fingerzeige abgeben; jedenfalls mufs das Zusammenwirken Vieler bald zeigen, ob sie thatsächlich begründet sind oder nicht, und ich setze die Wissenschaft nicht mehr, wie dies bei vorzeitiger Veröffentlichung hätte der Fall sein können, der Gefahr aus, eine Hypothese in sie einzuführen, die sich ihrer eleganten Form wegen vielleicht Eingang verschafft hätte und die sich länger hätte erhalten können, als sie ihrem inneren Werth nach verdient.

Man wird die im Folgenden gegebene Zusammenstellung jedenfalls in mancher Beziehung unvollständig finden; ich glaube indefs, im Interesse des Lesers, mich darauf beschränken zu müssen, nur die Grundzüge dieser Theorie hier mitzutheilen, und ich werde namentlich in Aufzählung von Beispielen möglichst kurz sein. Ich überlasse es also gerne Anderen, diese Ansichten auf alle die Fälle anzuwenden,

---

einigung von 2 Moleculen  $C_3H_6$  oder  $C_4H_4$  wird dargestellt werden können, mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird. Ich will zwar die Möglichkeit einer solchen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus in die Klasse der Fettkörper gehörigen Verbindungen nicht bestreiten, aber ich glaube, es wird ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn gerade die Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern characterisirt.

Ich erinnere hier daran, dafs das mit dem Cumol isomere Mesitylen bei Oxydation keine aromatische Verbindung liefert, wie dies die Versuche von Fittig von Neuem bestätigt haben.

welche für sie gerade specielles Interesse haben; aber ich darf mir wohl die Bemerkung erlauben, dafs ich, gelegentlich der Ausarbeitung des betreffenden Capitels für mein Lehrbuch, diese Ansichten bereits auf alle aromatischen Substanzen angewandt habe.

---

Wenn man sich von der atomistischen Constitution der aromatischen Verbindungen Rechenschaft geben will, so mufs man zunächst wesentlich den folgenden Thatsachen Rechnung tragen :

1) Alle aromatische Verbindungen, selbst die einfachsten, sind an Kohlenstoff verhältnifsmäfsig reicher, als analoge Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.

2) Unter den aromatischen Verbindungen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen; d. h. solche, deren Zusammensetzungsdifferenz ausgedrückt werden kann durch :  $n \cdot \text{C}_6\text{H}_2$ .

3) Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff.

4) Alle Umwandlungsproducte aromatischer Substanzen zeigen eine gewisse Familienähnlichkeit, sie gehören sämtlich der Gruppe der „aromatischen Verbindungen, an. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminirt, aber das Hauptproduct enthält mindestens sechs Atome Kohlenstoff (Benzol, Chinon, Chloranil, Carbonsäure, Oxyphensäure, Pikrinsäure u. s. w.). Die Zersetzung hält bei Bildung dieser Producte ein, wenn nicht vollständige Zerstörung der organischen Gruppe eintritt.

Diese Thatsachen berechtigen offenbar zu dem Schlufs, dafs in allen aromatischen Substanzen eine und dieselbe Atomgruppe, oder, wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kerns sind die Kohlenstoffatome gewisser-

maßen in engerer Verbindung oder in dichterem Aneinanderlagerung. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist.

Man muß sich also zunächst von der atomistischen Constitution dieses Kernes Rechenschaft geben. Dies gelingt nun sehr leicht durch folgende Hypothese, die sich in so einfacher Weise aus der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, der Kohlenstoff sei vieratomig, herleitet, daß eine ausführlichere Entwicklung kaum nöthig ist.

Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome mit einander verbinden, so kann dies zunächst so geschehen, daß sich je *eine* Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen *eine* Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet. So erklärt sich, wie ich früher gezeigt habe, die Homologie und überhaupt die Constitution aller Fettkörper.

Man kann nun weiter annehmen, daß sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinanderreihen, daß sie sich stets durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden; man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge *abwechselnd* durch je *eine* und durch je *zwei* Verwandtschaftseinheiten. Die erste und die letzte der erwähnten Ansichten könnten etwa durch die folgenden Perioden ausgedrückt werden :

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{1} , & \frac{1}{1} , & \frac{1}{1} , & \frac{1}{1} \text{ u. s. w.} \\ \frac{1}{1} , & \frac{2}{2} , & \frac{1}{1} , & \frac{2}{2} \text{ u. s. w.} \end{array}$$

Das erste Symmetriegesetz der Aneinanderreihung der Kohlenstoffatome erklärt, wie eben erwähnt, die Constitution der Fettkörper; das zweite führt zur Erklärung der Constitution der aromatischen Substanzen, oder wenigstens des Kernes, der allen diesen Substanzen gemeinsam ist.

Nimmt man nämlich an : *sechs* Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als *offene Kette* betrachtet,

noch *acht* nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält (Tafel II, Fig. 1). Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schliessen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine *geschlossene Kette* \*) (einen symmetrischen Ring), die noch *sechs* freie Verwandtschaftseinheiten enthält (Tafel II, Fig. 2) \*\*).

Von dieser *geschlossenen Kette* nun leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als „aromatische Verbindungen“ bezeichnet. Die *offene Kette* findet sich im Chinon, im Chloranil und den wenigen Substanzen, die zu beiden in

\*) In der Gruppe der Fettkörper könnte man die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe als geschlossene Ketten betrachten. Es würde so verständlich, daß das Aethylen das Anfangsglied dieser Reihe ist und daß der Kohlenwasserstoff  $\text{C}_2\text{H}_4$  (Methylen) nicht existirt; denn es läßt sich nicht verstehen, daß zwei Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich miteinander sollten verbinden können.

\*\*\*) Um die hier entwickelten Ansichten verständlicher zu machen, als es durch Worte allein geschehen kann, habe ich für viele der hier erwähnten Substanzen „graphische Formeln“ auf Tafel II zusammengestellt. Die Ideen, welche durch diese Formeln ausgedrückt werden sollen, sind jetzt so weit bekannt, daß ich sie nicht nochmals zu erörtern brauche. Ich habe dieselbe Form graphischer Formeln beibehalten, deren ich mich 1859 bediente, als ich zum erstenmal meine Ansichten über die atomistische Constitution der Molecule ausführlicher entwickelte. Diese Form ist mit kaum bemerkenswerthen Veränderungen von Wurtz angenommen worden (Leçons de philosophie chimique); sie scheint mir vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum Brown vorgeschlagenen Modificationen gewisse Vorzüge darzubieten. Zum Verständniß der Tabelle muß ich nur bemerken, daß ich die geschlossene Kette  $\text{C}_6\text{A}_6$  in horizontaler Linie, also offen, dargestellt habe; die an den Endaffinitäten gezeichneten Striche deuten die Verwandtschaftseinheiten an, welche in gegenseitiger Bindung anzunehmen sind. Die Punkte der Formeln 1, 2 und 31, 32 bezeichnen noch ungesättigte Verwandtschaftseinheiten.

naher Beziehung stehen. Ich lasse diese Körper hier ohne weitere Berücksichtigung; sie sind verhältnißmäßig leicht zu deuten. Man sieht, daß sie zu den aromatischen Substanzen in naher Beziehung stehen, daß sie aber doch nicht eigentlich der Gruppe der aromatischen Substanzen zugezählt werden können.

---

In allen aromatischen Substanzen kann also ein gemeinschaftlicher Kern angenommen werden; es ist dies die geschlossene Kette:  $C_6A_6$  (worin A eine nicht gesättigte Affinität oder Verwandtschaftseinheit bezeichnet).

Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kerns können durch sechs einatomige Elemente gesättigt werden. Sie können sich ferner, alle oder wenigstens zum Theil, durch je eine Affinität mehratomiger Elemente sättigen; diese letzteren müssen aber dann nothwendigerweise andere Atome mit in die Verbindung einführen, und so eine oder mehrere Seitenketten erzeugen, welche sich ihrerseits durch Anlagerung anderer Atome noch verlängern können.

Ein Sättigen zweier Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch ein Atom eines zweiatomigen Elements, oder ein Sättigen dreier Verwandtschaftseinheiten durch ein Atom eines dreiatomigen Elements ist der Theorie nach nicht möglich. Verbindungen von der Molecularformel:  $C_6H_4O$ ,  $C_6H_4S$ ,  $C_6H_3N$  sind also nicht denkbar; wenn Körper von dieser Zusammensetzung existiren, und wenn die Theorie richtig ist, so müssen die Formeln der beiden ersten verdoppelt, die der dritten verdreifacht werden \*).

---

\*) Ich erinnere übrigens an die Verbindung:  $C_6H_4O$ , welche Linnich neben Phenol bei trockener Destillation des Salicylsäureanhydrids erhielt. Die Molecularformel dieser Substanz ist offenbar:

Die Constitution sämmtlicher aromatischen Substanzen ergibt sich nun leicht, wenn man die verschiedenen Arten der Sättigung der sechs Verwandtschaftseinheiten des Kerns  $C_6A_6$  näher ins Auge faßt.

### I. Einatomige Elemente.

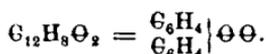
Wenn die sechs Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch Wasserstoff gesättigt sind, so hat man das Benzol. In ihm kann der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden (Taf. II, Fig. 3, 4 u. 5).

Nimmt man vorläufig an, die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die Plätze des Kerns  $C_6A_6$ , welche im Benzol durch Wasserstoff eingenommen werden, seien gleichwerthig \*) (eine Annahme, die im folgenden Abschnitt dieser Mittheilungen näher besprochen werden soll), so ist, der Theorie nach, für das Monochlorbenzol und für das Pentachlorbenzol nur eine Modification möglich; das Bi-, Tri- und Tetrachlorbenzol dagegen können in verschiedenen (in drei) isomeren Modificationen existiren.

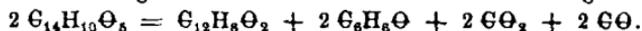
In diesen Substitutionsproducten befindet sich das Chlor in sehr inniger Verbindung mit dem Kohlenstoff, es ist so zu sagen von Kohlenstoff umgeben; dieß erklärt die bemerkenswerthe Beständigkeit dieser Verbindungen, die durch neue, im zweiten Abschnitt dieser Mittheilungen besprochene Versuche über Jodbenzol nochmals bestätigt worden ist.

### II. Zweiatomige Elemente.

Wenn sich Sauerstoff (oder ein anderes zweiatomiges Element) an den Kohlenstoffkern  $C_6$  anlagert, so wird jedes

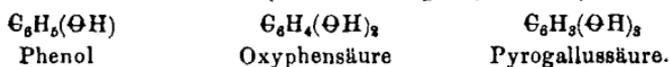


Ihre Bildung erklärt sich wohl durch die Gleichung :

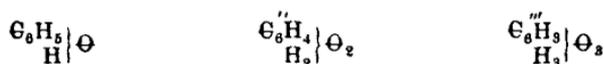


\*) Dieselbe Annahme ist der Einfachheit wegen bei allen folgenden Betrachtungen beibehalten.

Sauerstoffatom nur durch eine seiner beiden Verwandtschaftseinheiten gebunden, es muß also mindestens noch ein einatomiges Element, z. B. Wasserstoff, mit in die Verbindung einführen. Man hat so : (Tafel II, Fig. 6, 7 u. 8) :



Diese Substanzen können also als Substitutionsproducte des Benzols angesehen werden; als Benzol, in welchem Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist. Man könnte sie andererseits dem einfachen, verdoppelten und verdreifachten Wassertyp zurechnen und durch typische Formeln darstellen :



Man sieht indessen leicht, daß zwischen diesen Substanzen und den wahren Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper genau derselbe Unterschied stattfinden muß, wie zwischen den Chlor- oder Bromsubstitutionsproducten des Benzols und den Chloriden oder Bromiden der Alkoholradicale \*); und man kann sich kaum darüber wundern, daß die „Phenole“ (und ihre Aetherarten) eine weit größere Beständigkeit zeigen, als die wahren Alkohole.

Durch Einwirkung geeigneter Reagentien ( $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ) kann die Gruppe  $\Theta H$  durch Chlor oder Brom ersetzt werden; aus dem Phenol erhält man Körper, welche bei typischer Betrachtung als Phenylchlorid und Phenylbromid angesehen werden können; sie sind identisch mit den aus Benzol durch Substitution entstehenden Derivaten : Monochlorbenzol und Monobrombenzol.

Wie in dem Benzol selbst, so kann auch in seinem Hydroxylderivat, dem Phenol, der direct an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten

\*) Vgl. auch die Anmerkung \*\*) auf S. 138.

werden. Diese Substitutionsproducte zeigen noch bis zu einem gewissen Grade die für die Substitutionsproducte des Benzols charakteristische Beständigkeit; das Monobromphenol und das Monojodphenol können indefs, wie Dr. Körner \*) gefunden hat, in Oxyphensäure übergeführt werden \*\*). Behandelt man die Bromsubstitutionsproducte des Phenols mit Bromphosphor, so entstehen Bromsubstitutionsproducte des Benzols (Dr. Körner; Dr. Mayer) \*\*\*).

\*) Vgl. Dr. Körner's Abhandlung in diesem Hefte der Annalen.

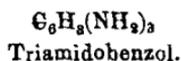
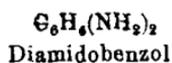
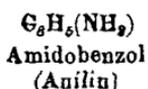
\*\*\*) Die mehr oder weniger große Beständigkeit der chlor- oder bromhaltigen Kohlenstoffverbindungen wird wesentlich, aber nicht ausschließlich, bedingt durch die Stellung, welche das Chlor in Bezug auf die Kohlenstoffatome einnimmt. Ist das Chlor nur indirect an Kohlenstoff gebunden, so ist die Verbindung ausnehmend zersetzbar (essigsaures Chlor u. s. w.); steht es dagegen mit dem Kohlenstoff in directer Verbindung, so ist die Substanz beständiger. Sie zeigt dann verhältnißmäßig leicht doppelte Zersetzung, wenn das Chlor durch eine die Kohlenstoffkette abschließende Affinität gebunden wird, wie dies in den wahren Chloriden der Fall ist. Die Chloride der Alkoholradicale sind beständiger wie die der Säureradicalen, weil in den ersteren der Wasserstoff die Anziehung der dem Chlor benachbarten Kohlenstoffatome unterstützt, während der Sauerstoff der Säureradicalen diese Anziehung im Gegentheile abschwächt.

Befindet sich das Chlor so zu sagen im Inneren einer Kohlenstoffkette, also unter dem Einfluß mehrerer Kohlenstoffatome (Substitutionsproducte), so gewinnt die Verbindung an Beständigkeit, und diese Beständigkeit wird ungemein groß, wenn sich das Chlor, wie dies bei den Substitutionsproducten der aromatischen Substanzen und namentlich des Benzols der Fall ist, in der Anziehungssphäre einer verhältnißmäßig großen Anzahl von Kohlenstoffatomen befindet. Bei Substanzen der Art muß sich aber der Einfluß etwa vorhandenen Sauerstoffs immer noch geltend machen, und daher kommt es wohl, daß das Monobromphenol und das Monojodphenol in Bedingungen zersetzt werden, unter welchen das Monobrombenzol und das Monojodbenzol noch unverändert bleiben.

\*\*\*\*) Vgl. die Abhandlungen dieser Chemiker im vorliegenden Hefte der Annalen.

## III. Dreiatomige Elemente.

Die Constitution der vom Benzol sich ableitenden Stickstoffbasen ist leicht verständlich. Jedes an den Kohlenstoffkern sich anlagernde Stickstoffatom wird nur durch eine seiner drei Verwandtschaftseinheiten gebunden, und muß also noch zwei Wasserstoffatome in die Verbindung einführen. Man hat (Tafel II, Fig. 9, 10 und 11) :



Man sieht leicht, daß diese Basen zum Aethylamin und Aethylendiamin in ganz derselben Beziehung stehen, wie die Chlorsubstitutionsproducte des Benzols zu den Chloriden der Alkoholradicale; und es wäre daher den Analogieen vielleicht angemessener, diese Basen nicht dem Ammoniaktypus zuzählen, sondern sie vielmehr als Amidosubstitutionsderivate des Benzols zu betrachten, wie dies Grieffs schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat. Es ist hier nicht am Platz, die Vortheile dieser Auffassung näher zu entwickeln; ich will nur erwähnen, daß sie gewisse Eigenschaften des Anilins, die für das Aethylamin und verwandte Basen bis jetzt nicht beobachtet werden konnten, in verhältnißmäßig einfacher Weise deutet, wie ich dies bei einer anderen Gelegenheit zeigen werde.

Die Nitroderivate des Benzols bieten der Erklärung eine gewisse Schwierigkeit. Man kann offenbar nicht annehmen, die Gruppe  $\text{N}\Theta_2$  sei durch eine dem Sauerstoff angehörige Verwandtschaft an den Kohlenstoff gebunden; die Umwandlung der Nitroderivate in Amidoderivate widersetzt sich dieser Auffassung. Wenn man nun außerdem nicht annehmen will, der Stickstoff sei fünfatomig, wie dies zwar von vielen Chemikern in neuerer Zeit geschieht, wozu ich mich aber trotzdem (gestützt auf zahlreiche Argumente, die ich gele-

gentlich zusammenzustellen beabsichtige) bis jetzt nicht entschließen kann, so muß man sich außerdem noch von der Constitution der Gruppe  $\text{N}(\text{O})_2$  Rechenschaft geben. Ich mache mir davon folgende Vorstellung: wenn zwei Sauerstoffatome sich durch je eine Verwandtschaftseinheit mit dem dreiatomigen Stickstoff vereinigen, während die beiden noch übrigen Verwandtschaftseinheiten der zwei Sauerstoffatome sich unter einander binden, so entsteht eine einäquivalente Gruppe, in welcher noch eine der drei Verwandtschaftseinheiten des dreiatomigen Stickstoffs ungesättigt ist\*). Dieselbe Betrachtung kann natürlich auch auf einige unorganische Stickstoffverbindungen angewandt werden, und ich leugne nicht, sie scheint mir für den Augenblick gewisse Vorzüge darzubieten.

#### IV. Vieratomige Elemente.

Diejenigen Benzolderivate, in welchen eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten des Kerns  $\text{C}_6$  durch Kohlenstoff gesättigt sind, verdienen eine ausführlichere Betrachtung.

1) *Homologe des Benzols.* — Jedes Kohlenstoffatom, welches sich an den Kern  $\text{C}_6$  anlagert, bringt drei Wasserstoffatome mit in die Verbindung. Die so entstehenden Substanzen können als Methylderivate des Benzols angesehen werden. Es sind die schon seit lange aus dem Steinkohlentheer oder aus anderen Producten der trockenen Destillation abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol und Cumol (Tafel II, Fig. 12, 13, 14).

---

\*) Die graphischen Formeln auf Tafel II, Fig. 31 und 32 drücken diese Darstellung vielleicht noch deutlicher aus. In Fig. 32 sind durch Linien (—) diejenigen Affinitäten angedeutet, die in gegenseitiger Bindung anzunehmen sind.

$C_6H_6$	=	$C_6H_6$	Benzol
$C_7H_8$	=	$C_6H_5(CH_3)$	Methylbenzol = Toluol
$C_8H_{10}$	=	$C_6H_4(CH_3)_2$	Dimethylbenzol = Xylol
$C_9H_{12}$	=	$C_6H_3(CH_3)_3$	Trimethylbenzol = Cumol
$C_{10}H_{14}$	=	$C_6H_2(CH_3)_4$	Tetramethylbenzol.

Die schönen Untersuchungen von Fittig lassen keinen Zweifel mehr über die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe.

Es ist einleuchtend, daß für diese Methylderivate des Benzols dieselben Betrachtungen gültig sind, die weiter oben für die Chlorsubstitutionsproducte mitgetheilt wurden. Der Theorie nach ist nur Ein Benzol und nur Eine Modification des Methylbenzols möglich; für die drei folgenden Glieder dagegen sind je drei isomere Modificationen denkbar, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Seitenketten veranlaßt wird.

Eine zweite Categorie isomerer Modificationen ergibt sich ebenfalls aus der Theorie. Es kann vorkommen, daß die Seitenkette (Methyl) sich verlängert, indem sich an das erste Kohlenstoffatom ein zweites oder selbst mehrere anlagern. Hierher gehört z. B. das von Fittig und Tollens synthetisch dargestellte Aethylbenzol; es ist isomer mit dem Dimethylbenzol (Xylol aus Steinkohlentheer) :

$C_8H_{10}$	=	$C_6H_5(C_2H_5)$	Aethylbenzol (Tafel II, Fig. 15)
"	=	$C_6H_4(CH_3)_2$	Dimethylbenzol.

Hierher gehören außerdem das Cumol aus Cuminsäure und das Cymol aus Römisch-Kümmelöl. Das erstere muß als Propylbenzol, das zweite als Propylmethylbenzol angesehen werden \*); das erstere ist mit Trimethylbenzol, das zweite mit Tetramethylbenzol isomer :

---

\*) Es ergibt sich dies wesentlich aus folgenden Betrachtungen. Das Cumol liefert bei Oxydation Benzoëssäure, es enthält also wie diese nur eine Seitenkette (vgl. Nr. 8 Oxydationsproducte, S. 152); das Cymol erzeugt bei Einwirkung oxydirender Reagen-

$C_9H_{12} = C_6H_5(C_3H_7)$	Propylbenzol (Cumol aus Cuminsäure)
" = $C_6H_5(CH_3)_3$	Trimethylbenzol (Cumol aus Theer)
$C_{10}H_{14} = C_6H_4(C_3H_7)(CH_3)$	Propylmethylbenzol (Cymol)
" = $C_6H_2(CH_3)_4$	Tetramethylbenzol.

ten entweder Toluylsäure oder Terephtalsäure, es enthält also zwei Seitenketten. Berücksichtigt man dann weiter, daß es leicht aus Cuminaldehyd erhalten wird, und daß in diesem, wie in der Cuminsäure, schon des Zerfallens in Kohlensäure und Cumol wegen, zwei Seitenketten anzunehmen sind, von welchen die eine Propyl ist, so kommt man zu der Ansicht, das Cymol sei Propylmethylbenzol.

Diese Ansicht findet eine weitere Stütze in den Siedepunkten, aus welchen wenigstens mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, daß die betreffenden beiden Kohlenwasserstoffe nicht polymethylirte Benzole sind. Für die Siedepunkte der mit dem Benzol in verschiedener Weise homologen Kohlenwasserstoffe scheint nämlich, so weit sich dies nach den wenigen Bestimmungen, die für sicher gehalten werden können, beurtheilen läßt, ein eigenthümliches Gesetz stattzufinden, welches leicht durch folgende Tabelle verständlich wird :

Geschlossene Kette	1 Atom Wasserstoff ersetzt	2 Atome Wasserstoff ersetzt	3 Atome Wasserstoff ersetzt
$C_6H_6$ . . . . 82° Benzol	$C_6H_5(CH_3)$ 111° Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ . . . 139° Xylol	$C_6H_3(CH_3)_3$ 166° Cumol (aus Theer)
	$C_6H_5(C_2H_5)$ 133° Aethylbenzol (synth.)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ 159° Aethylmethylbenzol (synth.)	
	$C_6H_5(C_3H_7)$ 154° Cumol (aus Cuminsäure)	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ 177° Cymol (aus Römisch-Kümmelöl)	
	$C_6H_5(C_5H_{11})$ 195° Amylbenzol (synth.)		

Diese Siedepunktregelmäßigkeiten lassen sich, wenn sie anders durch weitere Versuche bestätigt werden, in folgender Weise ausdrücken :

Man sieht leicht, daß das Dimethylbenzol zum Aethylbenzol in ähnlicher Beziehung steht, wie das Dimethylamin zum Aethylamin, und man kann sich daher nicht darüber wundern, daß beide Körper selbst in ihren physikalischen Eigenschaften, z. B. den Siedepunkten, verschieden sind.

Man sieht außerdem, daß die Kohlenwasserstoffe der Reihe  $C_nH_{2n-6}$  [oder rationeller:  $C_6H_6-m (C_nH_{2n+1})_m$ ] in zweierlei Weise mit dem Benzol homolog sein können. Die Homologie kann entweder auf Vermehrung der Seitenketten, oder auf Verlängerung einer gleichbleibenden Anzahl von Seitenketten beruhen. Ob man nun aber die durch Vermehrung der Seitenketten oder die durch Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Derivate als die „wahren“ oder „eigentlichen“ Homologe des Benzols bezeichnen soll, scheint mir eine müßige Frage; sicher scheint mir nur, daß in Bezug auf atomistische Constitution die durch Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Kohlenwasserstoffe unter einander in derselben Beziehung stehen, wie diejenigen Substanzen aus der Klasse der Fettkörper, die man gewöhnlich als homolog bezeichnet \*).

1) Jedes in das Benzol eintretende Methyl erhöht den Siedepunkt um etwa 28 bis 29°.

2) Verlängerung der Seitenkette um  $CH_2$  bewirkt, wie bei vielen homologen Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, eine Siedepunktserhöhung von annähernd 19°.

\*) Es mag gestattet sein hier ein paar Bemerkungen über die Isomerie der Alkohole und über die wahrscheinliche Constitution der verschiedenen Arten von Pseudoalkoholen anzuknüpfen, die in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in so hohem Grade in Anspruch genommen haben.

Für die normalen Alkohole kann man wohl kaum von der Existenz eines Alkoholradicales im anderen sprechen. Der Propylalkohol z. B. ist weder methylierter Aethylalkohol, noch äthylirter Methylalkohol, noch dimethylierter Methylalkohol. Die eine dieser Auffassungen hat genau eben so viel Berechtigung wie

2) *Chlorsubstitutionsproducte* der mit dem Benzol homo-

die andere, es ist eben der normale Alkohol von 3 Atom Kohlenstoff, d. h. Tritylalkohol.

Die Theorie der Atomigkeit deutet übrigens eine Kategorie von Alkoholen an, deren Constitution durch die eben benutzten Namen ausgedrückt werden könnte; es sind die gerade die Pseudoalkohole, deren Existenz Kolbe's Scharfsinn schon vor längerer Zeit vorausgesehen hat. Die Verschiedenheit, die zwischen der Constitution dieser Pseudoalkohole und der der normalen Alkohole stattfindet, ist wohl aus Tafel II, Fig. 27 und 28 hinlänglich verständlich.

Mit diesen Pseudoalkoholen darf übrigens eine andere Kategorie isomerer Alkohole nicht verwechselt werden; die nämlich, die bei Reduction der Acetone gebildet werden und die offenbar zu den Acetonen selbst in naher Beziehung stehen (Tafel II, Fig. 29, 30).

Von beiden Arten von Pseudoalkoholen sind außerdem die additionellen Alkohole von Wurtz zu unterscheiden. Sie gehören einer ganz anderen Gattung von Isomerie an. Ich betrachte sie, mit Wurtz, als Aneinanderlagerungen zweier Atomsysteme, die sich zwar zu einem complicirteren System vereinigen, aber dabei immer noch eine gewisse Individualität beibehalten; so, daß die Atome im complicirteren Molecul sich nicht in ihrer wahren Gleichgewichtslage befinden, wie dieß bei den normalen Alkoholen der Fall ist.

Ganz ähnliche Isomerieen sind natürlich auch für die fetten Säuren denkbar, und es gehören hierher offenbar jene Säuren, deren merkwürdige synthetische Bildung Frankland und Duppa vor Kurzem kennen gelehrt haben.

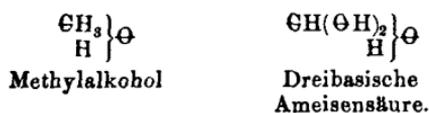
Die Isomerie der gewöhnlichen Alkohole mit den von Kolbe angedeuteten Pseudoalkoholen, für die man gewissermaßen eine Ineinanderschachtelung der Radicale annehmen kann, hat eine große Aehnlichkeit mit der Isomerie der höheren Homologen des Benzols. In der homologen Reihe der gewöhnlichen Alkohole verlängert sich die Hauptkette, bei den Pseudoalkoholen dagegen legen sich andere Alkoholradicale als Seitenketten an.

Daß auch in der Klasse der Fettkörper nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch andere mehratomige Elemente, z. B. der Sauerstoff, solche Seitenketten zu erzeugen im Stande sind, zeigen einzelne schon jetzt bekannte Substanzen von ausnahmsweiser Constitution und ausnahmsweisem Verhalten. Hierher gehört z. B. der dreibasische Ameisensäureäther. Die ihm ent-

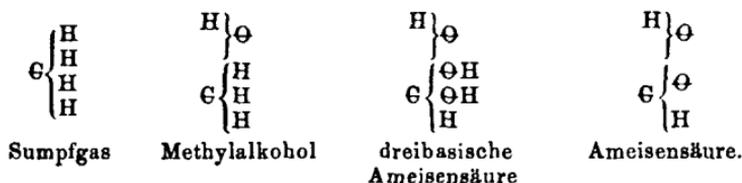
logen Kohlenwasserstoffe \*). Wenn man die Umwandlungen der aromatischen Substanzen von allgemeinem Gesichtspunkt aus zusammenfasst, so kommt man zu dem Schluss, dass bei allen Körpern, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, die meisten Metamorphosen vorzugsweise in diesen Seitenketten stattfinden. Nur die Substitutionen finden häufig in der Hauptkette statt, und die Nitrosubstitutionen scheinen sogar vorzugsweise in diesem Kern zu erfolgen.

Ich begnüge mich hier mit wenigen Bemerkungen über die Chlorderivate, und ich wähle als Beispiel die chlorhaltigen Abkömmlinge des Toluols.

sprechende, in isolirtem Zustand unbekannte Säure hat die Zusammensetzung des Methylglycerins, aber sie ist nicht mit dem Glycerin wahrhaft homolog; ein dreiatomiger Alkohol von 1 At. Kohlenstoff ist nicht möglich. Man muss in ihr zwei Seitenketten von der Zusammensetzung  $\ominus\text{H}$  annehmen, und man könnte sie als ein Hydroxylderivat des Methylalkohols ansehen :



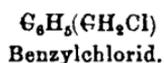
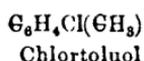
Die folgenden Formeln drücken vielleicht in klarer Weise diese Beziehungen aus, die übrigens noch deutlicher bei graphischen Formeln hervortreten :



Auch der von Carius vor Kurzem beschriebene Propylphycit gehört offenbar in dieselbe Kategorie von Verbindungen.

\*) Ich gebe dieses Kapitel genau in derselben Form, in der ich es früher veröffentlichte. Die im vierten Abschnitt dieser Mittheilungen beschriebenen Versuche zeigen, in wie weit sich diese Betrachtungen, die lange vor Anstellung jener Versuche ausgesprochen waren, bestätigt haben.

Für das einfach-gechlorte Toluol zeigt die Theorie leicht die Existenz von zwei isomeren Modificationen. Man kann einerseits annehmen, das Chlor sei direct an den Kohlenstoff des Kerns  $C_6$  gebunden; man kann sich andererseits denken, es stehe mit dem Kohlenstoff der Seitenkette (Methyl) in directer Verbindung. Im ersten Fall hätte man eine Substanz, welche nothwendig die charakteristische Beständigkeit zeigen mufs, die sich bei den Chlorsubstitutionsproducten des Benzols findet; die zweite Annahme dagegen führt zu einer Substanz, welche ihr Chlor mit derselben Leichtigkeit auszutauschen im Stande sein mufs, wie diefs die Chloride der gewöhnlichen Alkoholradicale thun. Man begreift also die Existenz zweier Körper von der Zusammensetzung  $C_7H_7Cl$ . Der eine ist das Monochlortoluol; es ist beständig wie das Monochlorbenzol; die andere isomere Modification zeigt leicht doppelten Austausch, genau wie das Methylchlorid:



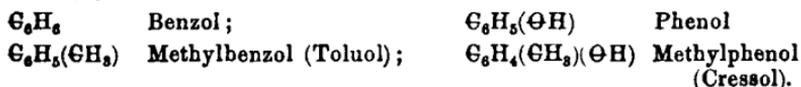
Die letztere Modification mufs sich natürlich bei geeigneten Metamorphosen des Benzylalkohols erzeugen; sie kann möglicherweise auch durch Einwirkung von Chlor auf Toluol entstehen. Die erste beständige Modification kann ebenfalls durch substituierende Einwirkung von Chlor auf Toluol gebildet werden; sie wird sich aufserdem aus Cressol durch Behandlung mit Phosphorsuperchlorid darstellen lassen.

Das Benzylchlorid mufs sich, weil es das Chlor in der Seitenkette enthält, wie phenylirtes Methylchlorid verhalten, und es erzeugt in der That bei Einwirkung von Ammoniak drei Basen, von welchen die erste, das Benzylamin, isomer ist mit dem Toluidin. Die Isomerie dieser beiden Basen ist leicht verständlich: in dem Toluidin (Amidotoluol, Methylamidobenzol) befindet sich der Stickstoff in directer Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kerns; im Benzylamin (Phenyl-

methylamin) dagegen steht er mit dem Kohlenstoff der Seitenkette in Verbindung.

Ich will noch erwähnen, dafs die Theorie aufserdem noch die Existenz anderer isomerer Modificationen des einfachgechlorten Toluols andeutet (das Chlor kann entweder in der Seitenkette an anderer Stelle, oder es kann in Bezug auf die Seitenkette anders gestellt sein). Ich mufs aufserdem beifügen, dafs die beiden erwähnten Modificationen des einfachgechlorten Toluols, wie überhaupt alle ähnliche Körper, während der Reaction eine Umlagerung der Atome innerhalb des Moleculs erleiden können, so dafs sich also eine gegebene Substanz in gewissen Reactionsbedingungen genau so verhalten kann, wie es ein mit ihr isomerer Körper thun würde.

3) *Homologe des Phenols u. s. w.* — Es ist kaum nöthig diese Homologieen hier näher zu erörtern, sie sind genau derselben Ordnung wie die Homologieen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$ . Das Cressol z. B. steht zum Phenol genau in derselben Beziehung wie das Toluol zum Benzol; es ist **Methylphenol** :



Für das nächstfolgende Glied aus der homologen Reihe der Phenole sind verschiedene Modificationen möglich. Die Theorie deutet die Existenz eines Aethylphenols und eines mit ihm isomeren Dimethylphenols an :



für beide sind aufserdem (wie für das Methylphenol selbst) noch weitere Isomerieen denkbar, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Seitenketten veranlaßt wird.

Dafs auch für die Oxyphensäure homologe Substanzen denkbar sind, bedarf kaum der Erwähnung. Das Kreosot, das Guajacol u. s. w. haben offenbar eine ähnliche Constitu-

tion. Die Verschiedenheit des Cressols und des mit ihm isomeren Benzylalkohols wird aus den nachfolgenden Betrachtungen leicht verständlich.

4) *Benzoëgruppe*. — Die Benzyl- und die Benzoylverbindungen stehen zum Toluol in naher Beziehung; sie enthalten wie dieses ein Atom Kohlenstoff, welches sich als Seitenkette an den Kern  $C_6$  angelagert hat; aber während die drei Verwandtschaftseinheiten dieses Kohlenstoffatoms im Toluol durch Wasserstoff gesättigt sind, werden sie in den Benzyl- und Benzoylverbindungen ganz oder theilweise durch andere Elemente gebunden. In den Benzylverbindungen sind noch zwei dieser Affinitäten an Wasserstoff gebunden, in den Benzoylverbindungen sind diese Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt. Man hat (Tafel II, Fig. 18, 19, 20) :

$C_6H_5 \cdot CH_3$	Toluol
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	Benzylchlorid
$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	Benzylalkohol
$C_6H_5 \cdot COH$	Benzoylhydrür
$C_6H_5 \cdot COCl$	Benzoylchlorid
$C_6H_5 \cdot COOH$	Benzoësäure.

Man sieht jetzt leicht, warum das Cressol und der Benzylalkohol verschieden sind; im ersteren ist die Gruppe  $OH$  an die Hauptkette angelagert und die Verbindung hat also zwei Seitenketten:  $(OH)$  und  $CH_3$ ; der Benzylalkohol dagegen hat nur eine Seitenkette und die Gruppe  $OH$  befindet sich in dieser. Dafs alle Benzyl- und Benzoylverbindungen leicht doppelten Austausch zeigen, ist ebenfalls leicht verständlich; die Umwandlungen erfolgen stets in der Seitenkette, die der Natur der Sache nach genau dasselbe Verhalten zeigt, wie die Methyl- und die Formylverbindungen.

Ich darf nicht unerwähnt lassen, dafs, der Theorie nach, eine mit der Benzoësäure homologe Säure, die weniger als 7 At. Kohlenstoff enthält, nicht denkbar ist \*).

\*) Es ist bekannt, dafs Fröhde und Church eine Säure von

5) *Oxybenzoësäure u. s. w.* — An die Benzoësäure schliessen sich drei Säuren an, die sich von ihr nur durch den Mehrgehalt von 1, 2 oder 3 Sauerstoffatomen unterscheiden. Sie müssen offenbar als Benzoësäure betrachtet werden, in welcher 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Kerns durch die Gruppe  $\Theta\text{H}$  ersetzt sind, und sie stehen demnach zur Benzoësäure genau in derselben Beziehung wie das Phenol, die Oxyphensäure und die Pyrogallussäure zum Benzol. Diese drei Säuren sind : Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und Gallussäure (Tafel II, Fig. 21, 22, 23) :

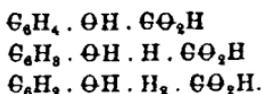
Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta\text{O}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{H}$	Benzol
Oxybenzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta\text{H} \cdot \Theta\text{O}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta\text{H}$	Phenol
Protocatechusäure	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\Theta\text{H})_2 \cdot \Theta\text{O}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot (\Theta\text{H})_2$	Oxyphensäure
Gallussäure	$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\Theta\text{H})_3 \cdot \Theta\text{O}_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot (\Theta\text{H})_3$	Pyrogallussäure.

Die Zersetzung der in der ersten Reihe zusammengestellten Säuren unter Bildung von Substanzen der zweiten Reihe ist leicht verständlich : die Seitenkette  $\Theta\text{O}_2\text{H}$  löst sich unter Freiwerden von Kohlensäureanhydrid los ; das Product enthält an ihrer Stelle Wasserstoff.

Für die oben als Oxybenzoësäure bezeichnete Säure kennt man drei isomere Modificationen : die Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure und die Salicylsäure. Die Ursache der Verschiedenheit dieser drei Substanzen liegt offenbar in der Verschiedenheit der Stellung, welche die Gruppe  $\Theta\text{H}$  in Bezug auf die Gruppe  $\Theta\text{O}_2\text{H}$  einnimmt. Man könnte sie etwa durch die folgenden Formeln ausdrücken :

---

dieser Zusammensetzung dargestellt zu haben glaubten, und man erinnert sich ausserdem einer Angabe von De la Rue und Müller über denselben Gegenstand. Ich bekenne, und ich denke dafs viele Fachgenossen derselben Ansicht sind, dafs ich nicht recht an die Existenz dieser Säure glaube, dafs ich vielmehr geneigt bin, die untersuchten Producte für unreine Benzoësäure zu halten.



Jeder dieser drei Säuren entsprechen schon jetzt Chlor- oder Nitrosubstitutionsproducte der Benzoësäure u. s. w., z. B. die folgenden :

Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure	Salicylsäure
Chlorbenzoësäure	Chlordracylsäure	Chloracetylsäure.
Nitrobenzoësäure	Paranitrobenzoësäure.	
u. s. w.		

6) *Homologe der Benzoësäure.* — Für die mit der Benzoësäure homologen Säuren können geradezu die Betrachtungen benutzt werden, die oben für die Homologe des Phenols (Nr. 3) und für die Homologe des Benzols (Nr. 1) mitgetheilt wurden. Die Homologie kann entweder dadurch veranlaßt werden, dafs sich die Anzahl der Seitenketten vermehrt, oder dadurch, dafs bei gleichbleibender Anzahl sich eine der Seitenketten verlängert. Vorkommende Fälle von Isomerie erklären sich leicht; ich begnüge mich hier mit einigen Bemerkungen über die beiden Toluylsäuren.

Die Toluylsäure steht zum Toluol in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Benzol; sie enthält also zwei Seitenketten:  $\text{CH}_3$  und  $\text{CO}_2\text{H}$ . Die Alphetoluylsäure dagegen enthält eine verlängerte Seitenkette; die Gruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  hat sich an den Kohlenstoff der Seitenkette  $\text{CH}_3$  angelagert :

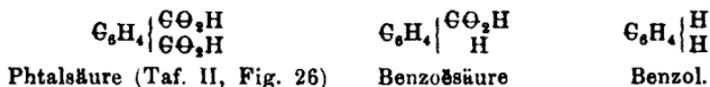


Man könnte die Toluylsäure als Methylphenylameisensäure, die Alphetoluylsäure dagegen als Phenyllessigsäure bezeichnen. Dafs die Cuminsäure als Propylphenylameisensäure angesehen werden kann, wurde oben schon erwähnt; von anderen homologen Säuren wird im dritten Abschnitt dieser Mittheilungen noch specieller die Rede sein, und ich will hier nur noch die Formeln der bis jetzt bekannten Säuren dieser Reihe zusammenstellen :

empirisch	rationell		
$C_7H_6O_2$	$[C_6H_5] \cdot CO_2H$	Phenylameisensäure	= Benzoëssäure
$C_8H_8O_2$	$[C_6H_4(CH_3)] \cdot CO_2H$	Methylphenylameisensäure	= Toluylsäure
"	$[C_6H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	Phenylessigsäure	= $\alpha$ Toluylsäure
$C_9H_{10}O_2$	$[C_6H_3(CH_3)_2] \cdot CO_2H$	Dimethylphenylameisensäure	= Xylylsäure
"	$[C_6H_5] \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$	Phenylpropionsäure	= Hydrozimmtsäure Homotoluylsäure
$C_{10}H_{12}O_2$	$[C_6H_4(C_6H_7)] \cdot CO_2H$	Propylphenylameisensäure	= Cuminsäure
$C_{12}H_{14}O_2$	$[C_6H_4(C_6H_7)] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	Propylphenylessigsäure	= Homocuminsäure.

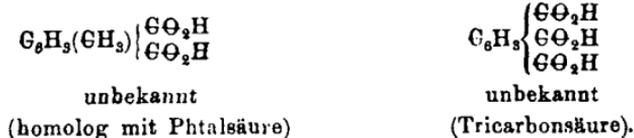
Ich will noch erwähnen, dafs die Alphetoluylsäure mit der Benzoëssäure in demselben Sinn homolog ist, wie die Essigsäure mit der Ameisensäure. Die Homologie der Toluylsäure und der Benzoëssäure ist anderer Ordnung; beide Substanzen sind homolog wie Toluol und Benzol.

7) *Phtalsäure, Terephtalsäure u. s. w.* — Die Benzoëssäure kann, wie erwähnt, als Benzol angesehen werden, in welchem 1 At. H durch die Seitenkette  $CO_2H$  vertreten ist; denkt man sich nun, dafs dieselbe Seitenkette zweimal in den Kern  $C_6$  eintritt, so hat man die Formel der Phtalsäure und der mit ihr isomeren Terephtalsäure (deren Isomerie sich offenbar wieder durch die Verschiedenheit der relativen Stellung der beiden Seitenketten erklärt). Die Phtalsäure liefert, genau wie die Benzoëssäure (vgl. Nr. 5), Benzol, und in geeigneten Bedingungen läfst sich die Zersetzung auf selbem Weg bei der Bildung der Benzoëssäure einhalten :



Die Theorie zeigt, dafs eine mit der Phtalsäure homologe Säure, die weniger als acht Atome Kohlenstoff enthält, nicht möglich ist; dagegen deutet sie die Existenz von mit der Phtalsäure homologen Säuren von höherem Kohlenstoff-

gehalt an, und ferner die Existenz einer vom Benzol sich ableitenden Tricarbonsäure u. s. w. :



8) *Oxydationsproducte* der aromatischen Substanzen. — Es wurde oben schon erwähnt, dafs bei vielen Metamorphosen der aromatischen Substanzen nur die Seitenkette, oder die Seitenketten, wenn deren mehrere vorhanden sind, Veränderung erleidet, und dafs der Kern unangegriffen bleibt. Die Oxydationsproducte sind in dieser Hinsicht besonders interessant.

Man kann im Allgemeinen sagen, dafs die an den Kern  $\text{C}_6$  als Seitenketten angelagerten Alkoholradicale (Methyl, Aethyl u. s. w.) bei hinlänglich energischer Oxydation in die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  umgewandelt werden. Die Oxydationsproducte enthalten also stets eben so viel Seitenketten, wie die Körper, aus welchen sie erzeugt werden.

Aus dem Methylbenzol (Toluol) und dem von Fittig synthetisch dargestellten Aethylbenzol, die beide Eine Seitenkette enthalten, entsteht bei Oxydation Benzoësäure, in welcher die Seitenkette  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  ebenfalls nur einmal vorhanden ist. Da das Cumol aus Cuminsäure ebenfalls Benzoësäure liefert, so kann geschlossen werden, dafs es nur Eine Seitenkette enthält; es ist demnach als Propylbenzol zu betrachten :

Methylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\text{H}_3$	gibt	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\Theta_2\text{H}$	Benzoësäure.
Aethylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	"	"	"
Propylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	"	"	"

Das Dimethylbenzol (Xylol), in welchem die Seitenkette  $\text{C}\text{H}_3$  zweimal vorhanden ist, erzeugt bei Oxydation Terephtalsäure, welche ebenfalls die Kette  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  zweimal enthält.

Auch das Aethylmethylbenzol liefert Terephtalsäure; dieselbe Säure entsteht ferner aus dem Cymol des Römisch-Kamillenöls, und es müssen also in diesen zwei Seitenketten angenommen werden (von welchen der Bildung des Cumols aus Cuminsäure wegen (Nr. 1, Anmerk.) die eine Propyl ist) :

Dimethylbenzol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$  giebt  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C\Theta_2H \\ C\Theta_2H \end{array} \right.$  Terephtalsäure.

Aethylmethylbenzol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_3 \end{array} \right.$  " " "

Propylmethylbenzol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_3 \end{array} \right.$  " " "

Bei gemäßigteren Reactionen gelingt es bei denjenigen Abkömmlingen des Benzols, welche zwei oder mehr Alkoholradicale enthalten, die Oxydation bei Bildung von Zwischengliedern einzuhalten; es wird nämlich zunächst nur ein Alkoholradical oxydirt, während das andere unverändert bleibt. So liefert das Dimethylbenzol (Xylol) Toluylsäure und dieselbe Säure entsteht auch aus Cymol (Propylmethylbenzol); sie muß außerdem bei Oxydation des synthetisch dargestellten Aethylmethylbenzols gebildet werden.

Dimethylbenzol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$  giebt  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C\Theta_2H \end{array} \right.$  Toluylsäure.

Propylmethylbenzol  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$  " " "

Bei stärkerer Oxydation wird dann die Toluylsäure in Terephtalsäure umgewandelt, denn auf die Homologen der Benzoësäure ist dasselbe Gesetz der Oxydation anwendbar.

Die Länge der Seitenketten scheint bei diesen Oxydationen von keinem Einfluß zu sein; bei allen bis jetzt bekannten Oxydationen wenigstens wird die Seitenkette, wenn sie mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthält, so weit zerstört, daß nur ein Kohlenstoffatom als  $C\Theta_2H$  übrig bleibt; z. B. :

Cumol (Propylbenzol) . . .  $C_6H_5 \cdot C_3H_7$  giebt  $C_6H_5 \cdot C\Theta_2H$   
Benzoësäure

Cuminsäure (Propylbenzoësäure)  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ C\Theta_2H \end{array} \right.$  "  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C\Theta_2H \\ C\Theta_2H \end{array} \right.$   
Terephtalsäure.

Es wäre indessen nicht unmöglich, daß bei sehr gemäßigter Oxydation eine aus mehreren Kohlenstoffatomen gebildete Seitenkette nur verhältnißmäßig wenig und ohne Zerstörung oxydirt werden könnte. Vielleicht gelingt es z. B., aus dem Aethylbenzol eine mit der Toluylsäure isomere Säure darzustellen :

Aethylbenzol  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$  giebt  $C_6H_5 \cdot [CH_2 \cdot CO_2H]$  Phenyllessigsäure.

Vielleicht widersetzt sich indessen solchen Oxydationen die leichte Zerstörbarkeit solcher sauerstoffhaltigen Seitenketten; man weiß in der That, daß die Alphetoluylsäure, die gerade als die eben erwähnte Phenyllessigsäure angesehen werden muß, bei Oxydation mit Leichtigkeit Benzoësäure liefert :

Phenyllessigsäure  $C_6H_5 \cdot [CH_2 \cdot CO_2H]$  giebt  $C_6H_5 \cdot CO_2H$  Benzoësäure.

Das eben erwähnte Oxydationsgesetz kann übersichtlich in folgender Tabelle ausgedrückt werden, aus welcher sich zugleich ergibt, daß das Trimethylbenzol bei der Oxydation drei neue Säuren erzeugen muß, u. s. w. (vgl. Xylylsäure im dritten Abschnitt dieser Mittheilungen) :

Kohlenwasserstoffe	Säuren			
	Monocarbon-säuren (einbasisch)	Dicarbon-säuren (zweibasisch)	Tricarbon-säuren (dreibasisch)	
$C_6H_6$ Benzol	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CH_3$ Methylbenzol	$C_6H_5 \cdot CO_2H$ Benzoësäure	—	—	—
$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ Dimethylbenzol	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ Toluylsäure	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$ Terephtalsäure	—	—
$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ Trimethylbenzol	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ Xylylsäure	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$ unbekannt	$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CO_2H \\ CO_2H \\ CO_2H \end{array} \right.$ unbekannt	—
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

Ich breche hier ab, um diese Betrachtungen nicht allzuweit fortzusetzen. Die mitgetheilten Beispiele genügen, wie ich hoffe, um die Grundideen meiner Ansicht verständlich zu machen, und ich denke es wird Niemand schwer sein, die gegebenen Principien auch auf andere aromatische Substanzen anzuwenden. Vielleicht ist man mit mir der Ansicht, dafs diese Ideen von den Metamorphosen der aromatischen Verbindungen und von den zahlreichen Isomerieen, die man gerade in dieser Körpergruppe beobachtet hat, in verhältnismäfsig einfacher Weise Rechenschaft geben; vielleicht macht es die Anwendung dieser Principien möglich, neue Metamorphosen und neue Isomerieen vor auszusehen.

Möge es mir schliesslich gestattet sein, einige Bemerkungen anzuknüpfen über die rationellen Formeln, durch welche man die aromatischen Substanzen darstellen, und über die rationellen Namen, mit welchen man sie bezeichnen könnte.

Es kann gewifs nicht geleugnet werden, dafs viele aromatische Substanzen mit entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper eine ungemaine Analogie zeigen, aber man kann andererseits kaum übersehen, dafs sie in vieler Hinsicht von diesen Verbindungen beträchtlich abweichen. Seither hat man wesentlich auf diese Analogieen Gewicht gelegt, und man hat in Formeln und in Namen einzig diese Analogieen hervorzuheben sich bemüht. Die Theorie, die ich im Vorstehenden entwickelt habe, legt mehr Gewicht auf die Verschiedenheiten, aber sie vernachlässigt dabei in keiner Weise die wirklich festgestellten Analogieen, sie schliesst dieselben vielmehr als nothwendige Consequenz in das Princip mit ein.

Vielleicht wäre es zweckmäfsig, dieselben Principien auch auf die Schreibweise der Formeln anzuwenden und sie auch

dann in Anwendung zu bringen, wenn es sich um Schaffen neuer Namen handelt.

Bei der Schreibweise der Formeln könnte man alle diejenigen Modificationen, die in der Hauptkette vor sich gehen, als *Substitution* darstellen; man könnte sich des Principis der *typischen* Schreibweise für alle diejenigen Metamorphosen bedienen, bei welchen eine kohlenstoffhaltige Seitenkette Veränderung erleidet. Diese Grundsätze habe ich im Vorhergehenden für einzelne Formeln beispielsweise in Anwendung zu bringen mich bemüht; aber ich habe dabei (wie ich diefs schon öfter und schon seit lange gethan) jene Dreiecksform der typischen Formeln unterdrückt, die wesentlich von Gerhardt in die Wissenschaft eingeführt und von den meisten Chemikern angenommen worden ist. Ich bin mit vielen Fachgenossen der Ansicht, daß man diese Form typischer Formeln völlig verlassen sollte, der zahlreichen Unklarheiten und Nachtheile wegen, die sie mit sich führt. Uebrigens möchte ich bei der Gelegenheit eine Erklärung, die ich schon öfter abgegeben, nochmals wiederholen, die nämlich, daß ich auf die Form der rationellen Formeln verhältnißmäßig wenig Werth lege. Ich halte alle rationellen Formeln für berechtigt, wenn sie die Ideen, die sich auszudrücken bestimmt sind, klar und unzweideutig wiedergeben; ich halte verschieden aussehende Formeln für gleichwerthig, wenn sie dieselben Ideen in veränderter Form ausdrücken; ich halte sie aber nur dann für richtig, wenn die Ideen selbst richtig sind, d. h. eine große Summe von Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es will mir scheinen, als streite man in neuerer Zeit vielfach allzusehr um die Form und als vernachlässige man dabei bisweilen den Inhalt, und ich glaube, daß diese Verwechslung von Form und Inhalt mir manche Vorwürfe zugezogen hat, die ich gewiß nicht verdiene. Für viele derselben könnte ich leicht nachweisen, daß sie auf Mifs-

verständnissen beruhen; ich halte dies indessen nicht für der Mühe werth, weil der Wissenschaft daraus kein Vortheil erwachsen kann.

Ich sage Nichts über die Principien, die man bei Bildung rationeller Namen befolgen könnte. Es ist stets leicht, einen Namen zu finden, der eine gegebene Idee ausdrückt; aber so lange man sich nicht über die Ideen verständigt hat, ist es nutzlos, auf Namen allzugroßes Gewicht zu legen und sich um Worte zu streiten. Ein gut erfundenes Wort ist gewiß ein zweckmäßiges Hülfsmittel der Sprache, aber nur durch neue Ideen schreitet die Wissenschaft voran.

---

## II. Substitutionsproducte des Benzols.

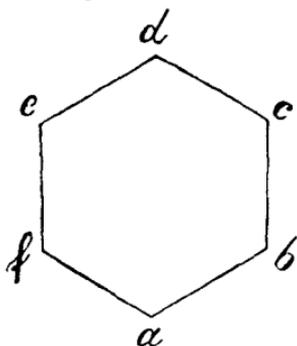
Wenn man, wie dies in den oben mitgetheilten Betrachtungen geschah, das Benzol als eine geschlossene Kette betrachtet, die aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, welche sich abwechselnd durch je eine und je zwei Verwandtschaftseinheiten vereinigt haben; so wirft sich sofort eine weitere Frage auf, die nicht nur für das Benzol selbst, sondern für alle aromatische Verbindungen, die ja im Grund genommen Nichts Anderes sind als nähere oder entferntere Abkömmlinge des Benzols, von der größten Wichtigkeit ist. Diese Frage ist die folgende: sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig, oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung, ungleiche Rollen?

Man versteht leicht die große Tragweite dieser Frage. Wenn die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die von ihnen eingenommenen Plätze, völlig gleichwerthig sind, so kann die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modificationen, die man für viele Substitutionsderivate des Benzols beobachtet hat und noch beobachten wird, nur in der Ver-

schiedenheit der *relativen* Stellung gesucht werden, welche die Elemente oder Seitenketten einnehmen, die den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols dagegen nicht gleichwerthig, so finden diese Isomerieen zum Theil vielleicht ihre Erklärung in der Verschiedenheit der *absoluten* Stellung jener den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Seitenketten; und man versteht überdies die Möglichkeit der Existenz einer weit größeren Anzahl isomerer Modificationen.

Ich will zunächst die zwei Hypothesen, welche den Grundideen der oben entwickelten Theorie nach die größte Wahrscheinlichkeit darbieten, etwas ausführlicher entwickeln.

*Erste Hypothese.* — Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind unter einander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molecul) völlig analoge Plätze ein; sie sind also gleichwerthig. Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind :



Man sieht dann leicht ein, dafs für die durch stets fortschreitende Substitution entstehenden Derivate die folgenden isomeren Modificationen möglich sind. Man hat z. B. für die Bromsubstitutionsproducte :

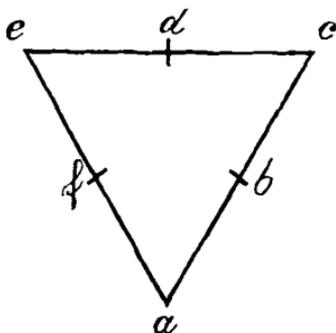
- 1) Monobrombenzol : eine Modification.
- 2) Dibrombenzol : drei Modificationen : *ab*, *ac*, *ad*.
- 3) Tribrombenzol : drei Modificationen : *abc*, *abd*, *ace*.
- 4) Tetrabrombenzol : drei Modificationen (wie für 2).
- 5) Pentabrombenzol : eine Modification.
- 6) Hexabrombenzol : eine Modification.

Betrachtet man dann diejenigen Substitutionsderivate, welche zwei verschiedene Elemente oder Seitenketten enthalten, so hat man Folgendes. Wenn nur zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen nicht gröfser, denn das Umkehren der Ordnung (*ab* oder *ba*) hat keinen Einfluss. Sind dagegen drei Wasserstoffatome ersetzt, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen gröfser, denn für die zwei oben zuerst aufgeführten Modificationen ist die Reihenfolge der ersetzenden Atome oder Gruppen von Einfluss. Für das Dibromnitrobenzol z. B. hätte man die folgenden Fälle :

- 1) für *abc* :  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrBr}(\text{NO}_2)$   
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNO}_2\text{Br}$
- 2) für *abd* :  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{HBr}_2$   
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrH}(\text{NO}_2)\text{Br}$   
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrHBr}(\text{NO}_2)$
- 3) für *ace* :  $\text{C}_6\text{HBrHBrHN}\text{O}_2$ .

*Zweite Hypothese.* — Die sechs Wasserstoffatome des Benzols bilden drei Atomgruppen, von welchen jede aus zwei durch je zwei Verwandtschaftseinheiten vereinigten Kohlenstoffatomen besteht. Die Gruppe erscheint schon danach als Dreieck und man kann sich zudem die sie bildenden Kohlenstoffatome so gestellt denken, dass sich drei Wasserstoffatome im Innern, drei andere dagegen an der äußeren Seite des Dreiecks befinden. Die sechs Wasserstoffatome sind dann, und zwar abwechselnd, ungleichwerthig; und man könnte das Benzol durch ein Dreieck darstellen. Drei der sechs Wasserstoffatome befinden sich an den Ecken, sie

sind leichter zugänglich; drei andere stehen in der Mitte der Kanten, gewissermaßen im Innern des Moleculs :



Man könnte zu Gunsten dieser Ansicht vielleicht die Beobachtung anführen, daß sich das Benzol mit Leichtigkeit mit 1, 2 oder 3 Moleculen Chlor oder Brom, aber nicht mit einer größeren Anzahl, zu vereinigen vermag; man könnte behaupten, nur die leichter zugänglichen Wasserstoffatome seien im Stande, eine solche Anlagerung hervorzurufen.

Bei dieser Auffassung sieht man die Möglichkeit der Existenz einer weit größeren Anzahl isomerer Modificationen voraus, wie dies leicht die folgenden Beispiele zeigen :

- 1) Monobrombenzol : zwei Modificationen : *a* und *b*.
- 2) Dibrombenzol : vier Modificationen : *ab*, *ac*, *bd*, *ad*.
- 3) Tribrombenzol : sechs Modificationen : *abc*, *bcd*, *abd*, *abe*,  
u. s. w. *ace*, *ddf*.

Ein Problem der Art könnte auf den ersten Blick völlig unlösbar erscheinen; ich glaube indessen doch, daß seine Lösung durch das Experiment gegeben werden kann. Man muß nur, nach so viel wie möglich abgeänderten Methoden, eine möglichst große Anzahl von Substitutionsproducten des Benzols darstellen, sie sorgfältigst in Bezug auf Isomerie vergleichen, die beobachteten Modificationen zählen, und namentlich die Ursache der Verschiedenheit aus der Art der Bildung herzuleiten suchen, und man wird sicher das Problem zu lösen im Stande sein.

Nun kennt man zwar schon jetzt eine nicht unbedeutende Anzahl von Substitutionsproducten des Benzols, aber die Anzahl dieser Körper ist nicht groß genug und einige derselben sind überdies zu unvollständig untersucht, als daß man auf die vorliegenden Angaben sichere Schlüsse bauen könnte. Ich habe es also für nöthig gehalten, noch weitere Substitutionsproducte des Benzols darzustellen, und obgleich die Thatsachen, die ich dermalen zur Verfügung habe, es noch kaum gestatten, die oben aufgeworfene Frage zu discutiren, so will ich doch die bis jetzt gewonnenen Erfahrungen vorläufig mittheilen, weil mir einige derselben, auch einzeln genommen, nicht ohne Interesse zu sein scheinen.

#### *Jodsubstitutionsproducte des Benzols.*

Ueber die Jodsubstitutionsproducte des Benzols liegen bis jetzt nur äußerst dürftige Angaben vor. Schützenberger \*) erhielt zwei derselben, das Monojodbenzol und das Bijodbenzol, neben zahlreichen anderen Producten, bei Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natron. Aus dem Benzol selbst hat man bis jetzt kein Jodsubstitutionsproduct darzustellen vermocht, und die Bildung dieser Körper bei directer Einwirkung von Jod auf Benzol konnte auch kaum erwartet werden, da alle Jodsubstitutionsproducte, wie ich vor Kurzem gezeigt habe \*\*), durch Jodwasserstoff unter Rückwärtssubstitution zersetzt werden. Meine früheren Versuche ließen es dagegen wahrscheinlich erscheinen, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Jodsäure Substitution erfolgen würde, und der Versuch hat in der That gezeigt, daß durch diese Reaction leicht Jodderivate des Benzols erhalten werden können.

\*) Jahresbericht f. Chem. u. s. w. f. 1862, 251.

\*\*\*) Diese Annalen CXXXI, 221.

Das Studium der Jodsubstitutionsproducte des Benzols schien mir nicht nur etwaiger Isomerieen wegen von Interesse; ich hielt es außerdem für wichtig, gerade diese Jodderivate in Bezug auf ihre Beständigkeit zu untersuchen. Man weiß, daß verschiedene Chemiker schon seit längerer Zeit versucht haben, das Chlor in dem mit Phenylchlorid identischen Monochlorbenzol auf dem Wege des doppelten Austausches durch den Wasserrest  $\Theta\text{H}$  oder durch andere analoge Gruppen zu ersetzen, um so das Benzol in Phenol überzuführen. Alle diese Versuche haben negative Resultate gegeben, und man hat darin stets einen Ausnahmefall zu sehen vermeint, weil man gewohnt war, das Phenylchlorid (Monochlorbenzol) mit den Chloriden der wahren Alkoholradicale zu vergleichen. Für das mit Phenylbromid identische Monobrombenzol hatte man dieselbe „ausnahmsweise“ Beständigkeit beobachtet. Nach den oben entwickelten theoretischen Beobachtungen hat diese Beständigkeit durchaus Nichts Ueberraschendes, man hätte sie vielmehr aprioristisch aus der Theorie herleiten können; gerade deshalb aber war es von Wichtigkeit, die Jodderivate in Bezug auf ihre Beständigkeit zu untersuchen, weil sie sich vielleicht leichter durch doppelten Austausch hätten zersetzen können, als dies für die Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der Fall ist. Der Versuch hat gezeigt, daß sich auch bei ihnen dieselbe Beständigkeit wiederfindet.

*Monojodbenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . Wenn man Benzol mit Wasser, Jod und Jodsäure erhitzt, so wird schon bei  $100^\circ$  eine geringe Menge von Jodbenzol gebildet, aber die Reaction ist ungemein langsam. Ich habe es daher vorgezogen, die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen zu lassen, und ich habe stets auf 200 bis  $240^\circ$  erhitzt. Die Beschickung der Röhren war folgende: Benzol 20 Grm., Jod 15 Grm., Jodsäure 10 Grm. Diese Mengen weichen

zwar beträchtlich von den aus der Theorie sich herleitenden Verhältnissen ab :



aber sie schienen mir die beste Ausbeute zu geben. Da durch secundäre Einwirkung beträchtliche Mengen von Kohlensäure erzeugt werden, so ist es zweckmäßig, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen, um allzuhäufige Explosionen möglichst zu vermeiden. Das Product wird entweder direct destillirt, oder erst mit Wasser und Alkali gewaschen und dann der Destillation unterworfen. Was bei 180 bis 190° übergeht, ist annähernd reines Monojodbenzol; der Rückstand enthält viel Bijodbenzol, bisweilen auch Trijodbenzol.

Das Monojodbenzol kann leicht durch wiederholte Rectification gereinigt werden; es ist eine nahezu farblose Flüssigkeit, die rasch eine schwachrothe Färbung annimmt. Der Siedepunkt wurde bei 185° beobachtet (dabei war  $n = 135^\circ$ ,  $t = 30^\circ$ , der corrigirte Siedepunkt also 188°,2); das spec. Gewicht wurde bei 15° gefunden = 1,833. Die Substanz kann auf  $-18^\circ$  abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Das so dargestellte Monojodbenzol ist offenbar identisch mit dem von Schützenberger beschriebenen Product, für welches der Siedepunkt 185°, das spec. Gewicht 1,69 gefunden wurden.

Läßt man Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol auf Monojodbenzol einwirken, so wird das Jod leicht durch Wasserstoff ersetzt und Benzol regenerirt. Wässerige Jodwasserstoffsäure (von 1,9 spec. Gew.) wirkt bei 100° nicht ein; bei 250° scheidet sich Jod aus und es entsteht Benzol.

Ich habe das Monojodbenzol einen Tag lang mit einer alkoholischen Kalilösung auf 100°, ich habe es mehrere Tage lang mit festem Kalihydrat auf 250° erhitzt, und ich habe es in schmelzendes Kalihydrat eingetragen; aber ich war nicht

im Stande, die Bildung von Phenol nachzuweisen. Ich habe es weiter drei Tage lang mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak einer Temperatur von 200 bis 250° ausgesetzt; es hatte sich keine Spur von Anilin gebildet.

*Bijodbenzol und Trijodbenzol.* Zur Darstellung der jodreicheren Derivate des Benzols erhitzt man zweckmäfsig Monojodbenzol oder rohes Jodbenzol (d. h. ein Gemenge von Monojodbenzol mit jodreicheren Producten, wie es bei der Darstellung des Monojodbenzols erhalten wird) von Neuem bei Gegenwart von Wasser mit Jod und Jodsäure. Man wascht das Product mit Aetzkali und unterwirft es der Destillation. Anfangs destillirt flüssiges Monojodbenzol über; das später überdestillirende Product erstarrt krystallinisch, es besteht wesentlich aus Bijodbenzol, enthält aber meist etwas Trijodbenzol; war das Product durch lange anhaltendes Erhitzen mit Jod und Jodsäure dargestellt, so ist die Menge des Trijodbenzols bedeutender. Da das Bijodbenzol und das Trijodbenzol in Alkohol fast dieselbe Löslichkeit zeigen, so gelingt es nur schwer, beide Körper durch wiederholtes Umkrystallisiren völlig zu trennen.

Das *Bijodbenzol*,  $C_6H_4J_2$ , bildet weifse perlmutterglänzende Plättchen, die dem Naphtalin sehr ähnlich sind; so lange die alkoholische Lösung noch Monojodbenzol enthält, besitzen diese Plättchen eine beträchtliche Gröfse und sind häufig sehr gut ausgebildet; sie werden um so kleiner, je reiner die Lösung ist.

Das Bijodbenzol schmilzt bei 127°, es siedet ohne Zersetzung bei 277° (aus diesem direct beobachteten Siedepunkt ergibt sich, da  $n = 267^\circ$ ,  $t = 30^\circ$ , der corrigirte Siedepunkt 285°), es sublimirt schon bei verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen.

Das oben beschriebene Bijodbenzol ist offenbar identisch mit der von Schützenberger erwähnten Substanz. Der-

selbe fand den Schmelzpunkt zu  $122^{\circ}$ , den Siedepunkt bei  $250^{\circ}$ ; der von ihm untersuchte Körper enthielt offenbar noch etwas Monojodbenzol.

Eine mit Natriumamalgam ausgeführte Jodbestimmung gab folgende Resultate :

0,2930 Grm. gaben 0,4100 Jodsilber und 0,0028 Silber.

Daraus berechnet sich :

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	21,82	—
H <sub>4</sub>	4	1,21	—
J <sub>2</sub>	254	76,97	76,70
	330	100,00.	

Das *Trijodbenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J<sub>3</sub>, bildet kleine Nadeln; es schmilzt bei  $76^{\circ}$  und sublimirt unverändert. Die folgende Jodbestimmung beweist wohl hinlänglich, dafs das untersuchte Product wirklich Trijodbenzol war.

0,1752 Grm., mit Natriumamalgam zersetzt \*), gaben 0,2609 Jodsilber und 0,0031 Silber.

	berechnet		gefunden
C <sub>6</sub>	72	15,79	—
H <sub>3</sub>	3	0,66	—
J <sub>3</sub>	381	83,55	82,56
	456	100,00.	

### *Nitrobromderivate des Benzols.*

Die Nitrobromderivate des Benzols sind in Bezug auf Isomerie von besonderem Interesse, weil für diese Körper eine große Anzahl von Bildungsweisen denkbar sind, die dadurch noch vermehrt werden können, dafs man isomere

\*) Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dafs die Methode der Zersetzung mit Natriumamalgam wohl für die Analyse der Jodderivate, nicht aber für Analyse der Bromderivate des Benzols anwendbar ist, da diese letzteren nur sehr langsam und unvollständig zersetzt werden.

Substanzen als Material verwendet. Die wichtigsten dieser von der Theorie angedeuteten Bildungsweisen sind folgende :

1) Einwirkung von Salpetersäure auf Bromsubstitutionsproducte:

2) Einwirkung von Brom auf Nitrosubstitutionsproducte.

3) Einwirkung von Bromphosphor auf Nitroderivate des Phenols u. s. w.

4) Zersetzung der Perbromide oder der Bromplatinsalze der Diazobenzole.

5) Zersetzung der Substitutionsproducte der Benzoëssäure u. s. w.

Die erste der angeführten Methoden ist schon öfter in Anwendung gekommen und die nach ihr dargestellten Producte sind oben zusammengestellt. Die Anwendung der zweiten Methode ist bis jetzt, meines Wissens, nicht versucht und man nimmt gewöhnlich an, das Brom und das Chlor üben keine Wirkung auf Nitrobenzol aus.

Ich will zunächst Einiges über die durch Nitrirung der gebromten Benzole entstehenden Substanzen angeben. Drei Verbindungen der Art sind schon seit längerer Zeit bekannt, nämlich zwei Modificationen des einfach-nitrirten Monobrombenzols, und eine Modification des einfach-nitrirten Dibrombenzols. Ich habe es für geeignet gehalten, diese Substanzen nochmals darzustellen, um ihre Eigenschaften aus eigener Anschauung zu kennen und um sie mit anderen Körpern von gleicher Zusammensetzung, deren Darstellung ich beabsichtigte, vergleichen zu können. Ich habe außerdem das zweifach-nitrierte Monobrombenzol dargestellt.

*Einfach-nitriertes Monobrombenzol*, Mononitro-Monobrombenzol,  $C_6H_4(N\Theta_2)Br$ . — Diese von Couper \*) schon beschriebene Verbindung entsteht leicht bei Einwirkung von

---

\*) Diese Annalen CIV, 225.

Salpetersäure auf Monobrombenzol. Sie ist in siedendem Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol sehr leicht und selbst in kaltem Alkohol ziemlich löslich. Sie bildet weisse Nadeln, die bei 125° schmelzen.

Dieselbe Modification des Mononitro-Monobrombenzols erhielt Griefs \*) beim Erhitzen der Platinbromidverbindung des  $\alpha$  Diazonitrobenzols (aus  $\alpha$  Nitroanilin aus nitrirten Aniliden); er fand den Schmelzpunkt bei 126°. Eine verschiedene Modification dagegen erhielt Griefs aus der Platinbromidverbindung des  $\beta$  Diazonitrobenzols (aus  $\beta$  Nitroanilin aus Dinitrobenzol); sie schmilzt bei 56° und krystallisirt in rhombischen Prismen.

*Binitro-Monobrombenzol*,  $C_6H_3(N\Theta_2)_2Br$ . — Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man Monobrombenzol mit einem Gemisch von Salpetersäure-Monohydrat und rauchender Schwefelsäure erwärmt \*\*). Wasser fällt dann ein gelbes Oel, welches langsam erstarrt; man wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um.

Das Binitro-Monobrombenzol bildet grofse durchsichtige und wohl ausgebildete Krystalle von gelber Farbe. Sie schmelzen bei 72° und lösen sich reichlich in heissem Alkohol.

Eine Brombestimmung nach der von Carius angegebenen Methode \*\*\*) ergab folgenden Bromgehalt :

---

\*) Jahresbericht f. Chem. u. s. w. f. 1863, 423.

\*\*\*) Ich will hier erwähnen, dafs auch das Binitrobenzol durch Behandeln mit einem Gemisch von Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure weiter nitriert wird. Ich werde über die Eigenschaften und die Abkömmlinge des entstehenden Trinitrobenzols demnächst Näheres mittheilen.

\*\*\*)) Bei diesen Analysen ist, der Schwerverbrennlichkeit der Benzol-substitutionsproducte wegen, Zusatz einer verhältnismäfsig grossen Menge von chromsaurem Kali nöthig.

0,3429 Grm. gaben 0,2475 AgBr und 0,0077 Silber, entsprechend  
Br pC. 32,37.

Die Formel  $C_6H_3(NO_2)_2Br$  verlangt 32,39.

*Mononitro-Bibrombenzol*,  $C_6H_3(NO_2)Br_2$ ; entsteht leicht, wie Riche und Bérard schon fanden \*), bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bibrombenzol. Es bildet weisse Plättchen oder abgeplattete Nadeln, die bei  $84^0$  schmelzen.

Die Brombestimmung ergab folgendes :

0,3035 Grm. (nach Carius) gaben 0,3986 Bromsilber und 0,0038 Silber.

Daraus berechnen sich 56,80 pC. Brom.

Die Formel  $C_6H_3(NO_2)Br_2$  verlangt 56,94 pC. Brom.

Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dafs auch die Jodderivate des Benzols der Nitrirung fähig sind. Ich habe bis jetzt nur eine Verbindung der Art dargestellt, das :

*Mononitro-Monojodbenzol*,  $C_6H_4(NO_2)J$ . — Es entsteht leicht bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Monojodbenzol. Es bildet schöne schwachgelbe Nadeln, die bei  $171^0,5$  schmelzen und ohne Zersetzung sublimirt werden können, wie dies auch die oben beschriebenen Bromnitroderivate des Benzols thun.

0,3617 Grm. (mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt) gaben 0,3838 Kohlensäure und 0,0620 Wasser.

	berechnet		gefunden
$C_6$	72	28,92	28,94
$H_4$	4	1,61	1,90
$NO_2$	46	18,48	—
J	127	50,99	—
	249	100,00.	

Das eben beschriebene Mononitro-Monojodbenzol scheint von einer gleichzusammengesetzten Substanz, die Schützenberger bei Einwirkung von Chlorjod auf nitrobenzoësaures

\*) Diese Annalen CXXXIII, 52.

Natron erhielt, verschieden zu sein; wenigstens beschreibt Schützenberger sein Jodnitrobenzol als ein bei 290° siedendes Oel.

*Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol und Binitrobenzol.*

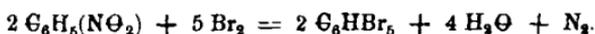
Man nimmt dermalen gewöhnlich an, das Brom und das Chlor seien auf Nitrobenzol durchaus ohne Wirkung; nur H. Müller glaubt, wie Griefs \*) angiebt, beobachtet zu haben, dafs das Chlor bei Anwesenheit von Jod auf Nitrobenzol einwirke, und dafs ein vom nitrirten Chlorbenzol verschiedenes Chlornitrobenzol entstehe. Diese Angabe liefs mich hoffen, durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol und Binitrobenzol Producte zu erhalten, deren Studium für die Isomerie der Bromnitroderivate des Benzols von grofser Wichtigkeit hätte sein können. Die so dargestellten Körper konnten nämlich verschieden oder identisch sein mit den durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Brombenzole entstehenden Producten. Z. B. :

Einwirkung von	Salpetersäure auf Brombenzole.	Brom auf Nitrobenzole.
	Mononitro-Monobrombenzol	— Monobrom-Nitrobenzol.
	Mononitro-Bibrombenzol	— Bibrom-Nitrobenzol.
	Binitro-Monobrombenzol	— Brom-Binitrobenzol.

Der Versuch hat leider gezeigt, dafs auf diesem Wege gar keine Bromnitrobenzole erhalten werden können. Das Brom wirkt nämlich bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht ein, und selbst wenn man das Gemisch einen Monat lang dem stärksten Sonnenlicht aussetzt, ist keine Wirkung bemerkbar. Werden beide Substanzen dagegen in einer zugeschmolzenen Röhre einer höheren Temperatur ausgesetzt, so erfolgt Einwirkung, aber auch dann werden keine Bromsubstitutionsproducte des Nitrobenzols gebildet, es

\*) Zeitschrift für Chemie u. Pharm. 1863, 483.

entstehen vielmehr nur Bromsubstitutionsproducte des Benzols. Bei dieser Einwirkung wird außerdem keine Spur Bromwasserstoffsäure erzeugt, aber es wird eine große Menge Stickstoff in Freiheit gesetzt. Es ist danach einleuchtend, daß das Brom auf das Nitrobenzol nicht in gewöhnlicher Weise einwirkt, daß es nicht den Wasserstoff zu substituieren vermag. Die Reaction verläuft vielmehr aller Wahrscheinlichkeit nach in folgender Weise: Das Brom ersetzt zunächst die Nitrogruppe und erzeugt so Monobrombenzol, während die Nitrogruppe als  $(N\Theta_2)_2$  oder als  $(N\Theta_2)Br$  austritt. Das überschüssige Brom wirkt dann auf das anfangs gebildete Monobrombenzol substituierend ein, es erzeugt bromreichere Substitutionsproducte, während der austretende Wasserstoff von der Nitrogruppe zu Wasser verbrannt wird. Man könnte die Reaction demnach durch folgende Gleichung deuten:



Die Nitrogruppe der Nitrosubstitutionsproducte scheint also in ähnlicher Weise zu wirken, wie die Jodsäure bei der Jodirungsmethode, die ich früher angegeben habe, und nach welcher die oben beschriebenen Jodbenzole dargestellt worden sind.

Nach der eben mitgetheilten Gleichung hätte man erwarten dürfen, wesentlich Pentabrombenzol zu erhalten. Der Versuch hat indessen gezeigt, daß dieser Körper nur in geringer Menge gebildet wird und daß das Product fast ausschließlich aus Tetrabrombenzol besteht. Ich muß übrigens bemerken, daß ich stets auf etwa 250° erhitzt habe, und es kann sehr wohl sein, daß die Zusammensetzung des Productes wesentlich von der Temperatur abhängig ist, wie dies auch bei der Einwirkung von Brom auf das Benzol selbst der Fall zu sein scheint. Ein Theil der austretenden Nitrogruppe wird übrigens offenbar vom Benzol selbst zerstört,

wie dieß die gebildete Kohlensäure beweist, die stets in geringer Menge dem Stickstoff beigemischt ist.

In Betreff der Eigenschaften der gebildeten Brombenzole begnüge ich mich mit wenigen Angaben. Die mit 17 Grm. Nitrobenzol und 55 Grm. Brom beschickten Röhren waren nach längerem Erhitzen auf 250° mit einer braunen Krystallmasse erfüllt, sie enthielten wenig Oel (unangegriffenes Nitrobenzol) und eine bemerkbare Menge Wasser. Die Krystalle wurden zunächst mit Alkali gewaschen, wiederholt mit kaltem Alkohol ausgezogen und dann systematisch mit Alkohol ausgekocht. Der kalte Alkoholauszug gab beim Verdunsten nur wenig Krystalle; die sechs siedenden Abkochungen dagegen lieferten beim Erkalten beträchtliche Mengen weißer Nadeln. Zuletzt blieb eine verhältnißmäßig geringe Menge eines weißen, selbst in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers; es wurde aus einem heißen Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

Die nach der Methode von Carius ausgeführten Brombestimmungen gaben folgende Zahlen :

- I. Krystalle aus dem kalten Alkoholauszug. 0,1136 Grm. gaben 0,2364 Bromsilber und 0,0046 Silber.
- II. Krystalle aus dem ersten heißen Alkoholauszug. 0,2122 Grm. gaben 0,3973 Bromsilber und 0,0050 Silber.
- III. Dieselben mehrmals umkrystallisirt. 0,1335 Grm. gaben 0,2502 Bromsilber und 0,0031 Silber.
- IV. In derselben Weise gereinigte Krystalle einer anderen Darstellung 0,2332 Grm. gaben 0,4302 Bromsilber und 0,0092 Silber.
- V. Krystalle aus dem sechsten heißen Alkoholauszug. 0,0989 Grm. gaben 0,1869 Bromsilber und 0,0027 Silber.
- VI. In siedendem Alkohol unlöslicher Theil, aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol krystallisirt. 0,1260 Grm. gaben 0,2459 Bromsilber und 0,0032 Silber.

Die aus diesen Analysen hergeleiteten Procentzahlen zeigen deutlich, daß das Product der Einwirkung von Brom

auf Nitrobenzol wesentlich aus Tetrabrombenzol bestand, welchem wenig löslicheres Tribrombenzol und unlöslicheres Pentabrombenzol beigemischt waren. Man hat nämlich :

Gefunden aus	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Br pC.	77,30	81,42	81,37	81,46	82,43	84,93.

Die drei Substitutionsproducte des Benzols verlangen :

Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$	76,19 pC. Br.
Tetrabrombenzol, $C_6H_2Br_4$	81,21 pC. Br.
Pentabrombenzol, $C_6HBr_5$	84,57 pC. Br.

Das *Tetrabrombenzol* ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Alkohol. Es krystallisirt beim Erkalten der heißen Lösung in langen, atlasglänzenden, völlig weißen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde gefunden für Nr. II =  $140^\circ$ ; für Nr. III =  $137^\circ$  \*).

Das *Pentabrombenzol* ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, es löst sich wenig in siedendem Alkohol, von Benzol wird es reichlich gelöst. Es krystallisirt am Schönsten aus einem heißen Gemisch von Benzol und Alkohol; man erhält dann schöne seidenglänzende Nadeln, die ohne Zersetzung sublimirbar sind. Den Schmelzpunkt habe ich bis jetzt nicht bestimmt, er liegt jedenfalls höher als  $240^\circ$ .

In der Hoffnung, größere Mengen von Pentabrombenzol zu erhalten, habe ich Binitrobenzol mit Brom erhitzt, aber auch hier wurde wesentlich Tetrabrombenzol und nur wenig Pentabrombenzol gebildet. Ich habe ferner Nitrobenzol mit Jod der Einwirkung höherer Temperaturen ausgesetzt, aber ohne eine Einwirkung beobachten zu können. Ich habe endlich Jod und Jodsäure in Anwendung gebracht; dießmal

---

\*) Für einzelne Präparate, deren Brombestimmung zu hohe Zahlen lieferte, wurde annähernd der von Riche und Bérard angegebene Schmelzpunkt beobachtet, nämlich ungefähr  $160^\circ$ .

wurde bei starker Hitze die organische Substanz vollständig zerstört.

Schließlich möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker noch auf eine Beobachtung hinlenken, die mir nicht ohne Interesse zu sein scheint; es ist die folgende: nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen scheinen diejenigen Substitutionsderivate des Benzols, in welchen drei Wasserstoffatome vertreten sind, leichter schmelzbar zu sein, als diejenigen, die sich durch Vertretung nur zweier Wasserstoffatome aus dem Benzol herleiten.

Das Trichlorbenzol wird als flüssig beschrieben, das Dichlorbenzol schmilzt bei  $53^{\circ}$ .

Das Tribrombenzol erhielt Mitscherlich nur flüssig; Lassaigne und ebenso Riche und Bérard konnten es krystallisiren; sein Schmelzpunkt ist bis jetzt nicht bestimmt, liegt aber jedenfalls sehr niedrig \*). Das Dibrombenzol schmilzt bei  $89^{\circ}$ .

Das oben beschriebene Trijodbenzol hat den Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ , während das Bijodbenzol erst bei  $127^{\circ}$  schmilzt.

Dieselbe Thatsache findet sich bei den drei Nitro-Brombenzolen, die ich oben beschrieben habe. Das Mononitro-Monobrombenzol schmilzt bei  $126^{\circ}$ ; das Binitro-Monobrombenzol und das Mononitro-Bibrombenzol, die sich von ihm das eine durch  $\text{NO}_2$ , das andere durch Brom unterscheiden, schmelzen niedriger; das erstere bei  $72^{\circ}$ , das zweite bei  $84^{\circ}$ .

\*) Mayer fand (vgl. dessen Abhandlung im vorliegenden Hefte der Annalen) für das aus Bibromphenol dargestellte Tribrombenzol den Schmelzpunkt  $44^{\circ}$ . Das so gewonnene Product scheint nach noch nicht völlig beendigten Versuchen identisch mit dem aus Benzol dargestellten Tribrombenzol.

Ich habe oben schon angegeben, dafs es mir unmöglich scheint, aus den bis jetzt über die Substitutionsproducte des Benzols bekannten Thatsachen bestimmte Schlüsse über die Gleichwerthigkeit oder Verschiedenheit der sechs Wasserstoffatome des Benzols herzuleiten. Ich bin im Augenblick mit Versuchen beschäftigt, welche diese Frage wohl ihrer Lösung näher bringen werden. Vorerst bin ich geneigt, die sechs Wasserstoffatome des Benzols für gleichwerthig zu halten, und ich will nur noch zeigen, dafs die wenigen Fälle von Isomerie, die bis jetzt unter den Substitutionsproducten des Benzols beobachtet worden sind, leicht aus der Verschiedenheit der relativen Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Atome oder Radicale hergeleitet werden können, und dafs sie nicht zu der Annahme nöthigen, die sechs Orte, die im Benzol von Wasserstoff eingenommen sind, seien absolut ungleichwerthig.

Versucht man zunächst die chemischen Orte zu bestimmen, welche die Bromatome in dem aus dem Benzol durch directe Substitution sich herleitenden Bromderivaten einnehmen, so kommt man zu folgendem Resultat :

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols, resp. die Orte, welche sie einnehmen, sind gleichwerthig; das Benzol kann also, wie diels oben geschah, durch ein Sechseck ausgedrückt werden. Das erste eintretende Bromatom tritt an irgend einen der sechs gleichwerthigen Orte; die entstehenden Producte können nur Einer Art sein, und man kann also sagen, das Brom befinde sich am Ort a. Für das Bibrombenzol wirft sich nun die Frage auf : an welchen Ort tritt das zweite Bromatom. Diese Frage wird, wie mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit durch folgende Betrachtung entschieden. Die Atome innerhalb eines Moleculs machen ihre chemische Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend; dafs ein gewisser Ort leicht von Brom eingenommen

werden kann, hat seinen Grund eben darin, daß die in einer gewissen Sphäre um ihn liegenden Atome eine überwiegende Anziehung auf Brom ausüben. Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Moleculs von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretende Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst große ist. Das aus dem Monobrombenzol (a) durch directe Substitution entstehende Dibrombenzol wird also die beiden Bromatome an den Orten a und d enthalten.

In diesem Dibrombenzol (a, d) sind die vier noch von Wasserstoff eingenommenen Orte gleichwerthig; bei Bildung des Tribrombenzols wird das neu eintretende Bromatom also irgend einen der vier Orte b, c, e, f einnehmen; die entstehenden Producte aber können nur Einer Art sein; sie enthalten zwei Bromatome benachbart, das dritte dem einen dieser beiden entgegengesetzt gestellt. Das Tribrombenzol kann also als a, b, d bezeichnet werden.

Dieselben Betrachtungen zeigen, daß ein weiteres in das Tribrombenzol eintretende Bromatom nothwendig an den Ort e treten muß; das Tetrabrombenzol ist also a, b, d, e u. s. w.

Bromderivate des Benzols können nun außerdem aus Phenol und dessen Bromsubstitutionsproducten erhalten werden. Für die so erzeugten Substanzen führt die Bestimmung des chemischen Orts zu folgendem Schluß.

Nimmt man in dem Phenol den Wasserrest  $H\Theta$  bei a, so enthält das aus ihm entstehende Monobrombenzol sein Brom ebenfalls bei a. Bei Bildung des einfach-gebromten

Phenols muß nach ganz denselben Betrachtungen, die oben für das Bibrombenzol dargestellt wurden, das eintretende Brom einen von dem Wasserrest  $H\Theta$  möglichst entfernten Ort aufsuchen; es tritt also an d und das aus dem Monobromphenol ausstehende Bibrombenzol ist demnach a, d.

Wirkt auf das Monobromphenol, in welchem die Gruppe  $H\Theta$  bei a, das Brom bei d befindlich ist, von Neuem Brom ein, so wird das eintretende Bromatom das stark saure Brom mehr vermeiden, als das weniger saure Hydroxyl; es muß also an b oder an f treten, und das aus diesem Bibromphenol erzeugbare Tribrombenzol ist daher a, b, d.

Stellt man durch Einwirkung von Brom auf Bibromphenol das Tribromphenol dar, so wird das neu eintretende Brom wesentlich die beiden vorhandenen Bromatome vermeiden, es ist also auf den Platz f angewiesen, und das aus Tribromphenol durch Phosphorbromid darstellbare Tetrabrombenzol muß demnach a, b, d, f sein u. s. w.

Diese Betrachtungen zeigen, daß die aus dem Benzol einerseits und aus dem Phenol andererseits darstellbaren Bromderivate des Benzols zum Theil identisch, daß aber die durch beide Reactionen erzeugbaren Tetrabrombenzole verschiedene sein müssen. Man hat nämlich :

	aus Benzol	aus Phenol
Monobrombenzol	a	a
Bibrombenzol	a, d	a, d
Tribrombenzol	a, b, d	a, b, d
Tetrabrombenzol	a, b, d, e	a, b, d, f

u. s. w.

Die von Mayer angestellten Versuche \*) haben in der That gezeigt, daß das durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Tribromphenol entstehende Tetrabrombenzol verschieden

\*) Vgl. dessen Abhandlung im vorliegenden Heft.

ist von dem Tetrabrombenzol, welches aus Benzol oder Nitrobenzol durch substituierende Einwirkung von Brom erhalten wird.

Sollten sich diese Betrachtungen durch Bearbeitung anderer analoger Fälle bestätigen, so könnte man sich für die Bromderivate des Benzols der folgenden Formeln bedienen :

	Benzol	$C_6H^aH^cH^dH^eH^fH^g$ .
Monobrombenzol . . . . .		$C_6H_5Br$
Bibrombenzol . . . . .		$C_6H_4BrH_2Br$
Tribrombenzol . . . . .		$C_6H_3BrHBr_2$
Tetrabrombenzol (aus Benzol)		$C_6H_2Br_2HBr_2$
„ (aus Phenol)		$C_6Br_2HBrHBr_2$ oder : $C_6HBrHBr_3$ .

Ganz ähnliche Betrachtungen erklären die Isomerie der zwei für das Mononitromonobrombenzol bekannten Modificationen, von welchen oben die Rede war.

Ich lege diesen Betrachtungen nicht mehr Werth bei als sie verdienen, und ich glaube, daß noch viel Arbeitskraft aufgewendet werden muß, bis derartige Speculationen für Etwas Anderes gehalten werden können, als für mehr oder weniger elegante Hypothesen; aber ich glaube doch, daß wenigstens versuchsweise Betrachtungen der Art in die Chemie eingeführt werden müssen. Obgleich wir dermalen einer wirklich mechanischen Auffassung in der Chemie noch entbehren, so scheint es mir doch, als müsse und als könne bei dem jetzigen Stand unserer Wissenschaft eine mechanische Betrachtungsweise wenigstens angestrebt werden.

### III. Synthese aromatischer Säuren. Benzoësäure, Toluylsäure, Xylylsäure.

Die Synthese organischer Säuren durch Addition von Kohlensäure, oder, bestimmter ausgedrückt, durch Addition des Ameisensäurerestes  $\text{C}\Theta_2\text{H}$ , an Kohlenwasserstoffradicale hat schon seit lange und mit Recht in ganz besonderem Grade das Interesse der Chemiker erregt. Frankland und Kolbe's epochemachende Entdeckung der Bildung der fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale gab das Princip Einer Methode der Art; und wir wissen jetzt durch die Versuche von Cannizzaro und von Rossi, dafs dasselbe Princip auch die Darstellung aromatischer Säuren aus entsprechenden kohlenstoffärmeren Alkoholen gestattet, während andererseits Simpson gelehrt hat, dafs auch die Dicyanide zweiatomiger und die Tricyanide dreiatomiger Kohlenwasserstoffradicale in entsprechender Weise in zweibasische und in dreibasische Säuren umgewandelt werden können.

Ein zweiter Weg der Synthese der fetten Säuren ergab sich aus der merkwürdigen, von Wanklyn gemachten Beobachtung, dafs die Verbindungen der Alkalimetalle mit Alkoholradicalen sich direct mit Kohlensäure vereinigen. Die schöne Synthese von Kolbe und Lautemann beruht im Wesentlichen auf demselben Princip; und auch die elegante Methode, nach welcher Harnitz-Harnitzky in neuerer Zeit die fetten und die aromatischen Säuren aus den nächstkohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffen darzustellen gelehrt hat, gehört in dieselbe Gruppe synthetischer Reactionen.

In dieselbe Gruppe gehört auch die im Nachfolgenden beschriebene Methode der Synthese aromatischer Säuren. Sie ist im Wesentlichen eine Umkehrung der Methode von

Harnitz-Harnitzky, aber sie hat, wie ich gleich zeigen werde, vor dieser einen für die Theorie nicht unwesentlichen Vorzug.

Ich will zunächst das Princip der Methode andeuten, indem ich den Gedankengang hierhersetze, der ihre Auffindung veranlaßt hat. Es ist kaum zu erwarten, daß ein so indifferenten Körper, wie die Kohlensäure, selbst bei Anwesenheit von Natrium, auf so beständige Substanzen, wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, eine Einwirkung ausüben werde. Wenn man aber in diesen Kohlenwasserstoffen zunächst ein Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt und die so dargestellten Substitutionsproducte dann der gleichzeitigen Einwirkung des Natriums und der Kohlensäure aussetzt, so wird das Brom gewissermaßen einen Angriffspunkt für die chemischen Anziehungen darbieten, es wird also zunächst die Verbindung hervorrufen und es wird außerdem der Kohlensäure den Ort bezeichnen, an welchen sie nothwendig eintreten muß.

Man versteht jetzt den Vorzug meiner Methode vor der von Harnitz-Harnitzky angegebenen. Harnitz verwendet statt des Kohlensäureanhydrids das wirksamere Carbonylchlorid, er hat so Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe selbst, aber die Seitenkette  $\text{CO}_2\text{H}$  wählt sich selbst ihren Ort; man kann diesen Ort weder vor noch nach der Reaction bestimmen und das Product ist demnach nicht mit verwandten Stoffen vergleichbar. Bei der von mir angewandten Methode bestimmt das Brom den Ort, an welche die Seitenkette eintritt, und man kann also die gebildete Säure in Bezug auf Molecularconstitution mit anderen verwandten Substanzen vergleichen.

Ein Beispiel wird deutlicher zeigen, was ich meine. Man stellt aus Benzol durch Substitution Brombenzol dar; man findet andererseits, daß das Phenol bei Einwirkung von

Phosphorbromid die Gruppe  $\Theta\text{H}$  gegen Brom austauscht, um dasselbe Brombenzol zu erzeugen. Wenn dann weiter das Brombenzol bei Behandlung mit Natrium und Kohlensäure Benzoësäure bildet, so ist damit der Beweis geliefert, daß in der Benzoësäure die Seitenkette  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  genau an demselben Orte steht, der im Phenol von der Gruppe  $\Theta\text{H}$  und im Brombenzol von Brom eingenommen wird.

Beide Methoden müssen übrigens gestatten, aus jedem Kohlenwasserstoff der Benzolreihe eine aromatische Säure darzustellen, welche die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  in Verbindung mit dem Kohlenstoff des Kernes  $\text{C}_6$  enthält. Sollten für die einfach-bromten wahren Substitutionsproducte mehrere Modificationen existiren, so würde die von mir angegebene Methode voraussichtlich die Darstellung einer eben so großen Anzahl isomerer Säuren ermöglichen.

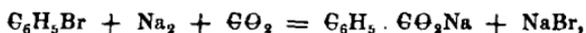
Die Synthese aromatischer Säuren, in welchen die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  als Verlängerung einer schon vorhandenen Seitenkette enthalten ist, scheint nach der angegebenen Methode nicht ausführbar; wenigstens ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Benzylbromür durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure in Alphetoluylsäure überzuführen. Jedenfalls bleibt, wenn die Synthese aller der Theorie nach denkbaren aromatischen Säuren möglich sein soll, immer noch eine Reaction aufzufinden, welche die Synthese dieser Säuren dann ermöglicht, wenn die entsprechenden, um 1 At.  $\text{C}$  ärmeren Alkohole nicht bekannt sind.

*Synthese der Benzoësäure.* — Da diese und alle ähnlichen Synthesen verhältnißmäßig langsam verlaufen und demnach eine beträchtliche Menge von Kohlensäure erfordern, so war zunächst die Aufstellung eines Apparates nöthig, der mit Leichtigkeit fast unbeschränkte Mengen von Kohlensäure zu liefern vermag. Der Apparat, dessen ich mich bediente, ist auch ohne Zeichnung leicht verständlich; er besteht aus

zwei großen Glasfässern von etwa 15 Litern Inhalt, und er liefert leicht einen während 24 und selbst 48 Stunden andauernden Kohlensäurestrom, der durch eine Klemmschraube regulirt werden kann. Die Kohlensäure wird zunächst gewaschen und wenn nöthig durch Schwefelsäure getrocknet. Die Reaction verläuft in einem langhalsigen Ballon; ein aufsteigendes Kühlrohr ist dazu bestimmt, die vom Gasstrom weggerissenen Flüssigkeiten wenigstens theilweise zurückzuhalten.

Zur Synthese der Benzoësäure habe ich das Brombenzol Anfangs mit reinem Aether verdünnt; ich habe später die Anwendung von (bei etwa 92° siedendem) Benzol zweckmäßiger gefunden. Man trägt gleich von Anfang etwas mehr als die der Theorie nach nöthige Menge Natrium in kleinen Stückchen ein und erwärmt im Wasserbad. Das Natrium bedeckt sich bald mit einer blauen Kruste und zerfällt allmählig zu einem blauen Schlamm. Wenn die Reaction beendigt ist, löst man in Wasser, entfernt die ölartigen Nebenproducte durch Filtration und fällt die Lösung durch Salzsäure. Das in Wasser unlösliche Oel enthält neben Benzol und unzersetztem Brombenzol auch Diphenyl und wie es scheint benzoësaures Phenyl und Benzophenon.

Da die Ausbeute verschiedener Operationen sehr ungleich war, habe ich, um den Mechanismus der Reaction genauer verfolgen zu können, einerseits mit völlig trockenen Materialien gearbeitet und andererseits feuchte Kohlensäure in Anwendung gebracht. Die Ausbeute war bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entschieden gröfser, und obgleich die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann :

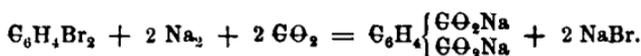


so scheint doch anwesendes Wasser als Vermittler der Reaction die Bildung der Benzoësäure zu erleichtern.

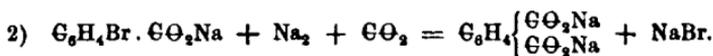
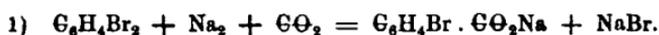
Die synthetisch dargestellte Benzoësäure krystallisirt aus heifser wässeriger Lösung in sehr kleinen Nadeln; eine That- sache, die häufig bei nicht völlig reiner Säure beobachtet wurde und die die Chemiker längere Zeit dazu veranlaßt hat, die Existenz einer mit der gewöhnlichen Benzoësäure isomeren Säure, der Salylsäure, anzunehmen. Bei Sublimation erhält man jene glatten Nadeln, welche die gewöhnliche Benzoësäure characterisiren, und die durch Sublimation ge- reinigte Säure krystallisirt dann auch aus Wasser wie ge- wöhnliche Benzoësäure.

Ich habe mich durch die Analyse davon überzeugt, dafs die synthetisch dargestellte Säure wirklich die Zusammen- setzung der Benzoësäure besitzt. Der Schmelzpunkt wurde für die sublimirte Säure bei  $120^{\circ}$ , für die aus Wasser kry- stallisirte bei  $119^{\circ}$  gefunden. Die synthetische Bezoësäure riecht ähnlich wie die aus Harn dargestellte.

Ich habe, bis jetzt freilich ohne Resultat, auch das Bi- brombenzol der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ausgesetzt. Es könnte so eine Säure von der Zusammensetzung der Terephtalsäure erzeugt werden :



Vielleicht verläuft die Reaction in zwei Phasen; oder sie hält möglicherweise bei der ersten ein :



Die zweite Gleichung zeigt jedenfalls, dafs auch die Sub- stitutionsproducte aromatischer Säuren (oder wahrscheinlicher ihre Aether) einer ähnlichen Synthese fähig sein können.

*Synthese der Toluylsäure.* — Das zu meinen Versuchen angewandte Toluol war aus Steinkohlentheeröl dargestellt;

und zwar aus einer Flüssigkeit, die mein Freund Donny bei fabrikmässiger Darstellung zwischen  $100^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  aufgefangen hatte. Durch öftere Rectification wurde der bei  $108$  bis  $115^{\circ}$  siedende Theil abgeschieden; er wurde in Toluolschwefelsäure übergeführt und diese durch trockene Destillation zersetzt. Nach vielfachen Versuchen habe ich dieser von Beilstein für das Xylol vorgeschlagenen Reinigungsmethode den Vorzug gegeben; sie ist mit beträchtlichem Verlust verbunden, aber sie scheint mir die einzige, die wirklich reines Toluol liefert. Ich will noch erwähnen, dafs das (rohe) Toluol selbst durch englische Schwefelsäure in Toluolschwefelsäure übergeführt werden kann, aber die Einwirkung ist verhältnissmässig langsam und erfolgt erst beim Erwärmen mit Leichtigkeit. Verwendet man ein Gemenge von englischer Schwefelsäure mit etwa  $\frac{1}{3}$  rauchender, so erfolgt die Verbindung rasch und unter starker Erwärmung. Die Toluolschwefelsäure krystallisirt ausnehmend leicht; hat man englische Schwefelsäure angewandt, so erstarrt häufig die ganze Masse krystallinisch; bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure bilden sich die Krystalle erst bei Anziehung von Wasser. Die rohe Toluylschwefelsäure wird dann mit Wasser verdünnt, das aufschwimmende Oel abgehoben und durch Destillation in einem Strom von Wasserdampf das in der Flüssigkeit gelöste Oel entfernt. Nach dem Eindampfen destillirt dann, neben Wasser, Toluol, das mit Alkali gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und durch mehrmalige Rectification gereinigt wird. Für das reine Toluol fand ich den Siedepunkt  $111^{\circ},5$  bis  $112^{\circ}$  (dabei war  $n = 92$ ,  $t = 26$ ; der corrigirte Siedepunkt demnach  $112^{\circ},7$  bis  $113^{\circ},2$ ).

Das *Bromtoluol* ist, wie Fittig und Glinzer schon angeben \*), sehr leicht darzustellen; es bildet sich rasch

\*) Diese Annalen CXXXIII, 47.

und unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, wenn man Brom in Toluol einfließen läßt. (Um bei dieser und ähnlichen Darstellungen nicht von der Bromwasserstoffsäure belästigt zu werden, und um dieselbe nicht zu verlieren, habe ich mich mit Vortheil der früher beschriebenen \*) Absorptionsflasche bedient.) Man wäscht mit kaltem Alkali, destillirt über eine concentrirte Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Für das reine Bromtoluol wurde bei verschiedenen Darstellungen der Siedepunkt zu  $182^{\circ},5$  und  $183^{\circ}$  beobachtet. (Dabei war :  $n = 120^{\circ}$ ,  $t = 45^{\circ}$ ; die corrigirten Siedepunkte sind also :  $185^{\circ}$  und  $185^{\circ},5$ .)

Die Synthese der Toluylsäure wurde in derselben Weise ausgeführt, wie dies oben bei der Benzoësäure angegeben ist. Die synthetisch dargestellte Toluylsäure ist in kaltem und in siedendem Wasser weniger löslich als die Benzoësäure. Sie krystallisirt beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung in kleinen weissen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und in Aether lösen; durch Verdunsten dieser Lösungen erhält man größere Krystalle. Sie sublimirt leicht, und zwar bei rascher Sublimation in feinen Nadeln, bei langsamer Sublimation in glänzenden Prismen. Der Schmelzpunkt der sublimirten sowohl, wie der aus Wasser krystallisirten Säure wurde bei  $175$  bis  $175^{\circ},5$  gefunden.

Die folgende Analyse zeigt, daß die synthetisch dargestellte Säure wirklich die Zusammensetzung der Toluylsäure besitzt.

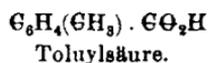
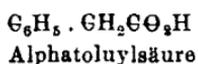
0,1350 Grm. gaben 0,3487 Kohlensäure und 0,0721 Wasser.

	Theorie		Versuch
$C_8$	96	70,58	70,44
$H_8$	8	5,89	5,93
$O_2$	32	23,53	—
	136	100,00.	

\*) Diese Annalen CXXX, 15, Anmerk.

Ich habe die synthetisch dargestellte Toluylsäure bis jetzt nicht mit der gewöhnlichen Toluylsäure vergleichen können; ich vermute indess, daß sie identisch ist mit der Säure, welche Noad \*) schon 1847 aus Cymol (Propylmethylbenzol) gewann, und die Beilstein und Yssel de Schepper \*\*) neuerdings aus Xylol (Dimethylbenzol) erhielten. Der Schmelzpunkt dieser Säuren ist bis jetzt nicht sicher festgestellt; Noad giebt nur an, daß seine Säure erst über  $100^{\circ}$  schmelze. Die Alphetoluylsäure ist entschieden von der synthetisch dargestellten Säure verschieden, sie schmilzt bei etwa  $76^{\circ}$ .

Die beiden synthetisch dargestellten Toluylsäuren müssen übrigens ihrer Bildung nach nothwendig verschieden sein. Cannizzaro's Alphetoluylsäure enthält, da sie aus dem Benzylalkohol gewonnen wird, die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  offenbar als Verlängerung der schon vorhandenen Seitenkette; bei der von mir dargestellten Säure ist die Gruppe  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  an die Stelle des Broms getreten, welches im Bromtoluol ein Atom Wasserstoff der Hauptkette ersetzt, und die Säure enthält daher offenbar zwei Seitenketten :



*Synthese der Xylylsäure.* — Das zu meinen Versuchen angewandte Xylol war aus Steinkohlentheer, und zwar aus einem von Donny bei fabrikmäßiger Darstellung aufgefangenen Kohlenwasserstoff dargestellt; es wurde genau nach der bei Toluol angegebenen Methode gereinigt. Für das reine Xylol fand ich den Siedepunkt  $140^{\circ},5$  (der ganze Quecksilberfaden im Dampf; Beilstein und Wahlforfs geben den Siedepunkt zu  $139^{\circ}$  an).

\*) Diese Annalen LXIII, 287.

\*\*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 212.

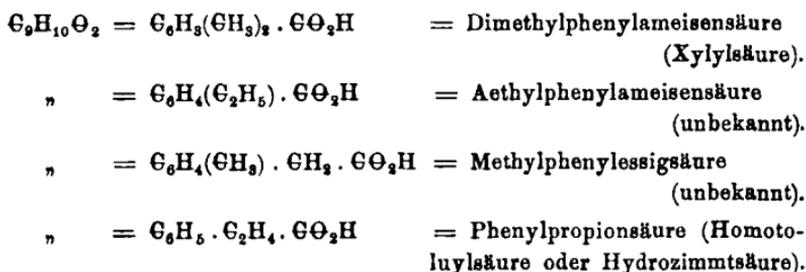
Das von Beilstein und Wahlforfs schon beschriebene Bromxylole ist sehr leicht darzustellen; sein Siedepunkt wurde zu  $207^{\circ},5$  gefunden ( $t = 45^{\circ}$ ,  $n = 150^{\circ}$ , also corrigirt  $211^{\circ},2$ ; Beilstein und Wahlforfs fanden  $212^{\circ}$ ).

Für die Synthese der Xylylsäure verfuhr ich genau nach der bei Benzoësäure und Toluylsäure beschriebenen Methode, nur wurde das Bromxylole mit einem bei etwa  $120^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheeröl verdünnt, weil mir bei höheren Temperaturen die Einwirkung energischer zu sein schien; es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, in welchen eine auch nur annähernd quantitative Umwandlung des Bromxyloles in die entsprechende Säure stattfindet. Aus der wässrigen Lösung des Productes fällt Salzsäure direct weisse, aus feinen Nadeln bestehende Flocken. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure rein.

Die Xylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, und auch in siedendem Wasser löst sie sich weit weniger als Benzoësäure; sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in weissen Nadeln aus. Sie sublimirt leicht in Nadeln. Die sublimirte und die aus Wasser krystallisirte Säure schmolzen beide bei  $122^{\circ}$ . Ich habe mich durch die Analyse überzeugt, dafs der Säure wirklich die Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_2$  zukommt; ich will indess die specielleren Angaben auf eine spätere Mittheilung verschieben, in welcher ich einige Salze der Xylylsäure zu beschreiben und die Säure selbst mit isomeren Substanzen zu vergleichen beabsichtige.

Ich habe die aus Bromxylole synthetisch dargestellte Säure als Xylylsäure bezeichnet, um daran zu erinnern, dafs sie zum Xylole in derselben Beziehung steht wie die Toluylsäure zum Toluole und wie die Benzoësäure zum Benzole.

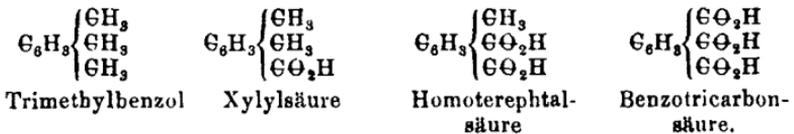
Der Theorie nach müssen, wie im ersten Theil dieser Mittheilungen schon erwähnt wurde, vier isomere Säuren von der Formel  $C_9H_{10}O_2$  existiren. Es sind :



Die eben beschriebene Xylylsäure ist offenbar die erste Modification; es ist Dimethylphenylameisensäure; sie ist mit der Toluylsäure und der Benzoësäure in demselben Sinne homolog wie das Xylol mit Toluol und Benzol. Ich bin eben damit beschäftigt, aus dem synthetisch dargestellten Aethylbenzol die zweite Modification, die Aethylphenylameisensäure, darzustellen; und ich werde dann eine Methode aufsuchen, nach welcher die Darstellung der Methylphenyllessigsäure (Methyl- $\alpha$ -Toluylsäure) möglich wird. Die vierte der oben angeführten Modificationen ist bereits bekannt, sie ist die aus Zimmtsäure dargestellte Homotoluylsäure (Hydrozimmtsäure).

Besonderes Interesse bieten noch die Oxydationsproducte der Xylylsäure, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin. Der Theorie nach sollten zwei neue Säuren erhalten werden, von welchen die eine mit Terephtalsäure homolog ist, während die andere einer neuen Gruppe von Säuren, den aromatischen Tricarbonensäuren, zugehört. Dieselben Producte, und vielleicht die Xylylsäure selbst, werden Beilstein und Kögler voraussichtlich bei der Oxydation des aus Steinkohlentheer dargestellten Cumols (Trimethylbenzol, Pseudocumol von de la Rue und Müller) erhalten, mit

deren Untersuchung sie, einer vorläufigen Mittheilung nach \*), dermalen beschäftigt sind. Man hat :



#### IV. Bromtoluol und Benzylbromid.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben an sich nur untergeordneten Werth; sie gewinnen ihre Bedeutung dadurch, daß sie einen Fundamentalversuch zur Kritik der im ersten Abschnitt dieser Mittheilungen zusammengestellten theoretischen Ansichten abgeben.

Die schönen Versuche, welche Fittig zur Synthese der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe geführt haben, sind noch frisch im Gedächtniß der Chemiker. In der Absicht, gemischte Radicale darzustellen, gebildet einerseits aus den Radicalen der gewöhnlichen Alkohole, andererseits aus den Radicalen der Phenole oder der aromatischen Alkohole, hatte Fittig ein Gemenge zweier Bromide oder Jodide mit Natrium behandelt, ähnlich wie dies Wurtz früher für die intermediären Alkoholradicale aus der Klasse der Fettkörper gethan hatte. Er hatte in Gemeinschaft mit Tollens das Methylphenyl und das Aethylphenyl dargestellt; das erstere zeigte sich identisch mit Toluol, das zweite dagegen wurde als verschieden von Xylol erkannt, und sie sprachen daher die Vermuthung aus, daß das gleich zusammengesetzte Methyl-Benzyl von dem Aethylphenyl verschieden, aber mit dem

\*) Zeitschrift für Chemie, neue Folge, I, 277.

Xylol identisch sein werde. Er sagt dann \*) : „ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn Glinzer durch Zersetzung eines Gemisches von *Bromtoluol* und Jodmethyl das *Methylbenzyl* dargestellt und in der That gefunden, dafs es verschieden von *Aethylphenyl*, aber identisch mit *Xylol* ist.“ Die von Fittig gebrauchten Namen schliesen, wie mir scheint, den folgenden Ideengang ein : Da nach den Versuchen von Cannizzaro das *Chlortoluol* identisch ist mit *Benzylchlorid*, so wird auch das *Bromtoluol* identisch sein mit *Benzylbromid*, und man kann also das leichter zugängliche *Bromtoluol* statt des *Benzylbromids* zur Darstellung von *Benzylverbindungen* verwenden.

Niemand wird diesen Schluss unlogisch finden, und wenn das Resultat nicht mit meinen Theorien im Widerspruch stünde, so würde auch ich mich nicht dazu entschlossen haben, das Experiment zu Rathe zu ziehen; denn nur der Versuch konnte zeigen, dafs jener Schluss falsch ist, obgleich er logisch scheint. Die Thatsachen heifsen nämlich so : obgleich das *Chlortoluol*, nach Cannizzaro, identisch ist mit *Benzylchlorid*, so ist dennoch das *Bromtoluol* vom *Benzylbromid* verschieden, und man kann daher das erstere nicht statt des letzteren anwenden, man kann aus *Bromtoluol* keine *Benzylverbindungen* darstellen.

Man versteht leicht die fundamentale Wichtigkeit dieser Verschiedenheit für meine Theorie. Wäre das *Bromtoluol* identisch mit *Benzylbromid*, so könnte das *Xylol*, da es Fittig als identisch mit dem von ihm dargestellten *Methylbenzyl* erkannt hat, nicht als *Dimethylbenzol* angesehen werden, wie diefs die oben entwickelte Theorie der Eigenschaften und der Abkömmlinge des *Xylols* wegen thut. Im *Benzylbromid* nämlich mufs das *Brom* nothwendig in der

---

\*) Diese *Annalen* CXXXIII, 47.

Seitenkette angenommen werden; das Benzylbromid ist Phenylomethylbromid. Wird es mit Methyljodid und Natrium behandelt, so muß sich, wenn überhaupt Reaction eintritt, das Methyl an die Stelle des Broms, also an die Seitenkette anlagern; das entstehende Radical Methyl-Benzyl ist also Phenylomethylmethyl, es ist wahrscheinlich identisch mit Aethyl-Benzol; aber es kann, weil es *eine* Seitenkette enthält, sicher nicht identisch sein mit Xylol, in dem jedenfalls *zwei* Seitenketten angenommen werden müssen.

Dafs das Bromtoluol bei Behandlung mit Methyljodid und Natrium Xylol liefert, hat Nichts Auffallendes. Das Bromtoluol ist ein Substitutionsproduct des Methylbenzols; es enthält das Brom in der Hauptkette; das Methyl tritt also ebenfalls in diese und es entsteht so Dimethylbenzol (Xylol).

Nach diesen einleitenden Bemerkungen kann ich in Beschreibung der Versuche kurz sein.

A. *Benzylbromid*. — Man erhält das Benzylbromid leicht durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol. Da es mir wesentlich darauf ankam, ein reines Product unter den Händen zu haben, so habe ich zunächst aus völlig gereinigtem Bittermandelöl reinen Benzylalkohol dargestellt. Dieser wurde dann mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff vermischt, wobei lebhaftere Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit, um allen Benzylalkohol in Bromid umzuwandeln, nochmals mit Bromwasserstoffgas gesättigt, und unter öfterem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen. Dann wurde die untere Schicht, die aus rauchender Bromwasserstoffsäure bestand, abgezogen, die obere mit Wasser und Alkali gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Schon bei der ersten Destillation ging Alles, mit Ausnahme eines höchst unbedeutenden Rückstandes, zwischen 197 und 199<sup>0</sup>,5 über; das Sieden begann bei 197<sup>0</sup> und das

Thermometer stieg sehr rasch auf 198<sup>o</sup>,5. Der bei 199<sup>o</sup> überdestillirte Antheil, etwa  $\frac{2}{3}$  des Ganzen, wurde nochmals mit Chlorcalcium geschüttelt und von Neuem rectificirt. Das Sieden begann wieder bei 197<sup>o</sup> und die ganze Flüssigkeit destillirte zwischen 197 und 199<sup>o</sup>,5 über. Ich glaube danach den Siedepunkt des Benzylbromids bei 198 bis 199<sup>o</sup> annehmen zu können (oder corrigirt 201<sup>o</sup>,5 bis 202<sup>o</sup>,5). Ich muß übrigens noch erwähnen, daß bei jeder neuen Destillation des Benzylbromids etwas Bromwasserstoffsäure entweicht und daß die Substanz selbst an der Luft etwas raucht.

Das Benzylbromid ist eine farblose Flüssigkeit; es besitzt im ersten Moment einen angenehm aromatischen Geruch, der anfangs an Kresse und bald an Senföl erinnert; seine Dämpfe reizen dann in furchtbarer Weise zu Thränen. Das spec. Gewicht wurde gefunden: 1,4380 bei 22<sup>o</sup> (bezogen auf Wasser von 0<sup>o</sup>).

Das Benzylbromid zeigt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung. Bringt man es in alkoholischer Lösung mit essigsauerm Silber zusammen, so entsteht schon in der Kälte rasch Bromsilber und bei gelindem Erwärmen ist die Reaction in wenig Augenblicken beendet. Genau eben so verhält sich die alkoholische Lösung des Benzylbromids gegen Alkohalnatrium oder alkoholische Kalilösung, gegen essigsaueres Kali, Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. In allen Fällen tritt schon in der Kälte Wirkung ein und bei gelindem Erwärmen verläuft die Reaction sehr rasch.

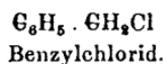
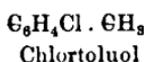
Am Auffallendsten ist die Einwirkung des Ammoniaks. Vermischt man Benzylbromid mit dem doppelten oder dreifachen Volum einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol, so tritt rasch Erwärmung ein und nach wenigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Tribenzylamin. Da dieser schöne, von Cannizzaro ausführlich untersuchte Körper sehr leicht zu erkennen ist,

so habe ich vorgezogen, diese werthvollen Präparate (Benzylamin, salzsaures Salz, Platinsalz) aufzubewahren, statt sie überflüssigen Analysen zu opfern.

B. *Bromtoluol*. — Die Darstellung des Bromtoluols ist oben gelegentlich der Synthese der Toluylsäure beschrieben worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch, dem Toluol etwas ähnlich riecht; seine Dämpfe reizen zwar etwas, aber sehr unbedeutend zu Thränen. Es siedet bei  $182^{\circ},5$  bis  $183^{\circ}$  (corrigirt  $185$  bis  $185^{\circ},5$ ). Das spec. Gewicht wurde gefunden : 1,4109 bei  $22^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von  $0^{\circ}$ ).

Während das Benzylbromid sehr leicht doppelte Zersetzung zeigt, ist das Bromtoluol im Gegentheil sehr beständig. Man kann es mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung auf  $100^{\circ}$  erhitzen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Es kann ebenso, bei Anwesenheit von Alkohol, mit Alkohalnatrium, essigsauerm Kali, essigsauerm Silber und Cyankalium längere Zeit auf 100 bis  $120^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dafs Brommetall entsteht. Erhitzt man endlich mehrere Stunden lang auf  $250^{\circ}$ , so werden zwar nachweisbare Mengen von Bromiden gebildet, aber es findet immer noch keine eigentliche Zersetzung statt. Ob eine solche bei lang anhaltendem Erhitzen auf höhere Temperaturen hervorgerufen werden kann, müssen weitere Versuche lehren; jedenfalls ist die Verschiedenheit des Bromtoluols vom Benzylbromid hinlänglich festgestellt, und wenn das Bromtoluol überhaupt doppelte Zersetzung zu zeigen im Stande ist, so werden die aus ihm erhaltenen Producte wohl eher Kressolderivate, als Benzylverbindungen sein.

Nachdem jetzt das Bromtoluol als verschieden von dem Benzylbromid erkannt worden ist, verdient, wie es scheint, das Chlortoluol eine neue Untersuchung. Man kann gewifs nach den Versuchen von Cannizzaro kaum daran zweifeln, dafs das aus Toluol durch Substitution dargestellte Chlortoluol in höherer Temperatur dieselben Abkömmlinge zu erzeugen im Stande ist, wie das aus Benzylalkohol dargestellte Benzylchlorid. Die absolute Identität beider Körper ist aber dadurch nicht nachgewiesen; es wäre nämlich nicht gerade undenkbar, dafs das Chlortoluol bei den in höherer Temperatur ausgeführten Reactionen durch Umlagerung der Atome in Benzylchlorid übergeht. Diese Annahme scheint zwar deshalb nicht gerade wahrscheinlich, weil Cannizzaro's Versuche bei verhältnismäfsig niederen Temperaturen ausgeführt wurden, aber man kann andererseits kaum annehmen, dafs das von Cannizzaro verwendete Chlortoluol, weil in der Hitze dargestellt, gleich von Anfang von dem Product verschieden gewesen sei, welches Deville früher bereitet hatte, indem er Toluol im Dunkeln und in der Kälte mit Chlor sättigte. Diese Hypothese ist namentlich deshalb nicht zulässig, weil Beilstein bestimmt angiebt\*), die Producte seien genau dieselben, gleichgültig, ob das Chlor in der Hitze oder in der Kälte auf Toluol einwirke. Jedenfalls verdient der Gegenstand Aufklärung, und ich werde, sobald mir das Material zur Verfügung steht, diese Untersuchung aufnehmen. Der Theorie nach mufs eigentlich das Chlortoluol verschieden sein von dem Benzylchlorid :

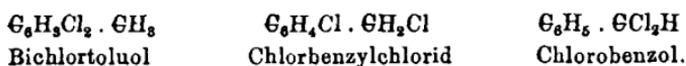


Geht man nun einen Schritt weiter und betrachtet man die Substanzen von der Formel :  $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ , so begegnet man

\*) Diese Annalen CXVI, 338, Anmerk.

wiederum Körpern, deren Identität oder Isomerie noch zweifelhaft ist. Die Theorie deutet die Existenz dreier verschiedener Verbindungen an. Das aus Toluol durch Substitution dargestellte Bichlortoluol sollte, den Analogieen nach, die beiden Chloratome in der Hauptkette enthalten. Im einfachgechlorten Benzylchlorid ist ein Chlor in der Seitenkette, das andere, in so fern es durch Substitution eingeführt wird, aller Wahrscheinlichkeit nach in der Hauptkette.

Im Chlorbenzol endlich befinden sich beide Chloratome in der Seitenkette und zwar offenbar an dem Platze, den der Sauerstoff des Bittermandelöls (Benzoylhydrürs) einnimmt. Man hat :



Das gechlorte Benzylchlorid ist als solches noch nicht dargestellt; wenn aber das Monochlortoluol wirklich mit Benzylchlorid identisch ist, so muß auch das Bichlortoluol mit Chlorbenzylchlorid identisch sein. Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des Bichlortoluols und des Chlorbenzols ist mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Beilstein \*) hatte beide Körper bestimmt für identisch erklärt; neuere Versuche von Cahours \*\*) und Naquet \*\*\*) lassen wohl darüber keinen Zweifel, daß sie nur isomer, aber nicht identisch sind.

Betrachtet man endlich die Verbindungen von der Formel  $C_7H_5Cl_3$ , so wird die Anzahl der Körper, deren Identität oder Verschiedenheit durch den Versuch festgestellt werden muß, noch um einen größer. Man hat jetzt die folgenden

\*) Diese Annalen CXVI, 336.

\*\*) Diese Annalen II. Supplementbd. 253, 306.

\*\*\*) Daselbst II. Supplementbd. 249, 258.

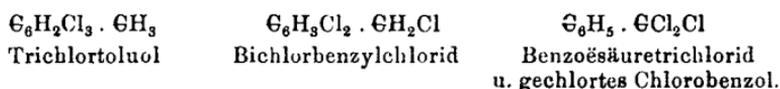
vier durch ihre Bildungsweise wenigstens verschiedenen Substanzen :

- 1) Trichlortoluol, durch Substitution aus Toluol.
- 2) Dichlorbenzylchlorid, als Substitutionsproduct von Benzylchlorid.
- 3) Monochlorchlorobenzol, als Substitutionsproduct von Chlorobenzol.
- 4) Benzoësäuretrichlorid, durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Benzoylchlorid.

Das Trichlortoluol sollte, der Darstellung nach, seine drei Chloratome in der Hauptkette enthalten; während im Dichlorbenzylchlorid ein Atom Chlor in der Seitenkette, die beiden anderen in der Hauptkette enthalten sind. Wenn das Chlortoluol wirklich mit dem Benzylchlorid identisch ist, so ist die Identität der beiden Trichloride an sich nachgewiesen.

Das Benzoësäuretrichlorid enthält offenbar seine drei Chloratome in der Seitenkette; es entsteht aus Benzoylchlorid ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ ) durch Vertretung des Sauerstoffs durch Chlor, genau wie das Chlorobenzol aus Bittermandelöl. Was nun das gechlorte Chlorobenzol angeht, so könnte es auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen, ob das Chlor in den Kern oder in die Seitenkette eintritt. Bedenkt man dann aber, daß das Bittermandelöl (Benzoylhydrür) bei Einwirkung von Chlor nicht gechlortes Bittermandelöl (Chlorbenzoylhydrür), sondern vielmehr Benzoylchlorür liefert, so wird es wahrscheinlicher, daß das dem Bittermandelöl analoge Chlorobenzol (Benzochlorylhydrür) eine entsprechende Reaction zeigt, d. h., daß es ebenfalls den noch vorhandenen Wasserstoff der Seitenkette gegen Chlor austauscht. Das gechlorte

Chlorobenzol und das Trichlorid der Benzoësäure müssen also identisch sein. Man hat demnach :



Mit diesen aus der Theorie hergeleiteten Ansichten stimmen in der That die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen überein. Nach neueren Versuchen von Limpricht\*) ist das gechlorte Chlorobenzol identisch mit dem Trichlorid der Benzoësäure. Das Trichlortoluol dagegen besitzt nach Naquet's Angaben, welchen Limpricht bestimmt, abweichende Eigenschaften. Ein zweifach-gechlortes Benzylchlorid ist als solches bis jetzt nicht dargestellt.

Sollte das Monochlortoluol mit dem Benzylchlorid wirklich identisch sein, so fallen die an Chlor reicheren Abkömmlinge beider zusammen, und es wäre dann von Interesse, die entsprechenden Bromderivate zu untersuchen, da nach den oben mitgetheilten Beobachtungen das Monobromtoluol von dem Benzylbromid bestimmt verschieden ist.

---

Ich kann diese Mittheilungen nicht schliessen, ohne meinem Assistenten, Herrn Dr. Glaser, für die werthvolle Hülfe zu danken, die er mir bei Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

---

\*) Diese Annalen CXXXV, 80.