Ueber die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen ;

von *F. Wreden.*

(Eingelaufen den 16. März 1877.)

Ueber die Reductionsproducte der Benzolkohlenwasserstoffe liegen Untersuchungen von Baeyer *) und Berthelot **) vor. Baeyer hat, wie bekannt, gefunden, daß bei Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzolkohlenwasserstoffe auf je eine Methylgruppe 2H hinzuaddirt werden, und daß Benzol unter denselben Bedingungen keinen Wasserstoff aufnehme. Bei den Experimenten von Berthelot, welcher überschüssige concentrirte Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken liefs, war die Reduction eine vollständige. Berthelot glaubt unter den erwähnten Bedingungen thatsächlich den Uebergang von den aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zur homologen Methanreihe C_nH_{2n+2} bei glatter Reaction realisirt zu haben. In solchem Falle wäre das Verhalten der Benzolkohlenwasserstoffe dem Wasserstoff gegenüber ein exceptionelles, da für die übrigen bekannten aromatischen Additionsproducte das Grenzstadium der Formel C_nH_{2n} entspricht ***). Mit Kekulé's bewährter Hypothese vom geschlossenen Benzolring ist Berthelot's Uebergang schwierig in Einklang zu bringen, da beim Loslösen der geschlossenen Kette gleichzeitiger Zerfall des Moleculs und eine complicirte Reaction zu erwarten steht, was Berthelot's thatsächlichen Angaben

*) Diese Annalen 155, 266.

**) Bull. de la soc. ch. de Paris 1868 et 1869.

***) Siehe Graebe, diese Annalen 146, 70, und Baeyer, daselbst Suppl. 7, 1.

widerspricht. In Folge der erwähnten Umstände erfreuten sich die bezüglichen Ansichten des berühmten französischen Gelehrten keiner allgemeinen Verbreitung; es wurde von verschiedenen Seiten die Genauigkeit seiner Beobachtungen angezweifelt. Baeyer äufserte sich dahin, dafs bis auf weitere ausführlichere analytische Belege von Seiten Berthelot's man dessen Kohlenwasserstoffen auch eine andere Zusammensetzung zukommen lassen könne, da der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} mit geschlossener Kette, sowie dessen Homologe, voraussichtlich in ihren Eigenschaften sich der homologen Methanreihe aufs Engste anschliessen werden *).

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Camphersäure war ich bemüht, neben dem Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} **) auch die Kohlenwasserstoffe C_8H_{16} und C_8H_{18} aus Camphersäure einer näheren Untersuchung zu unterwerfen; ich stiefs aber bei der Bereitung der letzteren, wie weiter unten zu sehen ist, auf unüberwindliche Schwierigkeiten; ich konnte blofs bis zum Kohlenwasserstoff C_8H_{16} gelangen, welcher einer weiteren Reduction durch Jodwasserstoff widerstand ***). Da ich anfänglich geglaubt hatte, aus Isoxylol bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure mit amorphem Phosphor ein Gemenge von C_8H_{16} mit C_8H_{18} erhalten zu haben †), so wiederholte ich dessen Reduction, indem ich gröfsere Quantitäten in Arbeit nahm. Als Product erhielt ich in letzterem Falle reines Hexahydroisoxylol C_8H_{16} ††). Es war also in dem früher erhal-

*) Später übrigens soll auch Baeyer (Bull. de la soc. ch. de Paris 1869, Janv., 4) aus Benzol nach Berthelot's Methode ein Hexan erhalten haben.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 290; 5, 764. Siehe auch die folgende Abhandlung.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1379.

†) Dasselbst 5, 608.

††) Dasselbst 6, 1379. Siehe auch weiter unten.

tenen angeblichen Gemenge von C_8H_{16} und C_8H_{18} kein Kohlenwasserstoff C_8H_{18} , sondern eine Verunreinigung von anderer Zusammensetzung enthalten. In der zuletzt citirten vorläufigen Mittheilung habe ich die Möglichkeit einer Rückbildung von C_8H_{16} aus dem dennoch gebildeten Kohlenwasserstoff C_8H_{18} unter dem Einfluss von freiem Jod zugelassen. Zugleich schien mir aber eine Wiederholung der Reduction von Camphersäure nach Berthelot's Vorschrift geboten, da letzterer aus derselben den Kohlenwasserstoff C_8H_{18} dargestellt haben will. Auch unter Einhalten der von Berthelot angegebenen Versuchsbedingungen erhielt ich aus Camphersäure reines Hexahydroisoxylol.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass auch *Toluol*, *Benzol* und *Cymol* nicht mehr als 6 H aufzunehmen befähigt sind, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Hypothese vom geschlossenen Benzolring im Molecul aromatischer Körper. Ich lasse die Beschreibung der bezüglichlichen Versuche folgen *).

Ueber Hexahydroisoxylol; von F. Wreden.

Darstellung aus Isoxylol. — Je 3 CC. Isoxylol wurden mit 10 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 0,5 Grm. amorphen Phosphors in zugeschmolzenen Röhren circa 50 Stunden bei 280° erhitzt (bis zum Auftreten von freiem Jod darf die Temperatur nicht 150 bis 170° übersteigen; sonst halten die Röhren den bei zu rascher Zersetzung des Jod-

*) Die vorliegenden zwei Abhandlungen sind als Fortsetzung meiner Abhandlung „zur Kenntniss der Camphersäure“ (diese Annalen **163**, 323) zu betrachten. In russischer Sprache ist über die Hydrogenisation der Benzolkohlenwasserstoffe schon in einer besonderen Brochüre, welche im Mai 1876 in Warschau erschienen ist, berichtet. Leider ist letztere Berthelot bei Abfassung seiner Erwiderung auf meine vorläufigen Mittheilungen (Bull. de la soc. ch. de Paris **36**, 146, Août 1876) unbekannt geblieben.

phosphoniums auftretenden enormen Druck nicht aus). Das gereinigte ölige Product wurde zum zweiten Male unter denselben Bedingungen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt. Der Kohlenwasserstoff von der zweiten Operation wurde mit Brom behandelt und darauf mit englischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schliesslich zum dritten Male mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eingeschmolzen. So wurde ein Product erhalten, welches durch Erhitzen mit Natrium bei 150° gereinigt fast vollständig bei 115 bis 120° überdestillirte und sich als Hexahydroisoxylol erwies.

0,2098 Grm. Substanz gaben 0,6574 CO_2 und 0,2756 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	85,71	85,45
H_{16}	16	14,29	14,60
	112	100,00.	

Die Dampfdichte (nach Hofmann im Wasserdampf) wurde zu 3,75 bestimmt (für C_8H_{16} berechnet 3,87).

Gewicht der Substanz 0,1045 Grm.

Volum des Dampfes 102,9 CC.

Quecksilbersäule 551 MM.

Barometerstand 758,8 MM. (0°)

Gefundenes specifisches Gewicht bei 0° 0,777 Grm.

Gewicht des Wassers bei 0° 2,1145 Grm.

Gewicht desselben Volums Kohlenwasserstoff bei 0° 1,6422 Grm.

Englische Schwefelsäure ist bei Zimmertemperatur auf den Kohlenwasserstoff ohne Einwirkung; Brom wird nicht gebunden, sondern unter Rothfärbung gelöst; nach einigen Augenblicken tritt Bromwasserstoffentwicklung auf.

Ausbeute 80 Th. auf 100 Th. Isoxylol.

Darstellung aus Camphersäure. — Aus Camphersäure habe ich denselben Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen dargestellt.

1) Wie bekannt hat Weyl *) *destillierte Jodwasserstoffsäure* (spec. Gewicht 1,7) auf Camphersäure bei 200° einwirken lassen und dabei einen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} erhalten, dem er die Formel C_8H_{16} zuschreibt. Ich habe bei Wiederholung der Versuche gefunden, daß demselben die Formel C_8H_{16} zukommt.

Zu dem Zwecke wurden je 4 Grm. Camphersäure mit 8 CC. Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,7) 10 Stunden bei 200° erhitzt; das erhaltene schwere Oel wurde gewaschen, getrocknet und weitere 9 Stunden mit frischer Jodwasserstoffsäure derselben Stärke bei 200° erhitzt. Als Product wurde ein jodfreies Oel erhalten, welches mit Natrium gereinigt bei 117 bis 120° destillierte und sich als Hexahydroisoxylol erwies.

0,2155 Grm. Substanz gaben 0,6785 CO_2 und 0,2829 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	85,71	85,80
H_{16}	16	14,29	14,60
	112	100,00.	

Gefundene Dampfdichte 3,68 (für C_8H_{16} berechnet 3,87).

Gewicht der Substanz 0,1165 Grm.

Volum des Dampfes 108,2 CC.

Quecksilbersäule 545 MM.

Barometerstand 762,7 MM. (0°)

Gefundenes specifisches Gewicht 0,784 (0°) und 0,766 (20°).

Gewicht des Wassers (0°) 1,302 Grm.

Gewicht des gleichen Volums Kohlenwasserstoff (0°) 0,942 Grm.

Gewicht des Wassers bei 20° 1,223 Grm.

Gewicht des gleichen Volums Kohlenwasserstoff (20°) 0,922 Grm.

2) Wird bei 0° *gesättigte Jodwasserstoffsäure* in entsprechender Menge genommen, so ist die Zersetzung der Camphersäure schon bei 130° vollständig; doch wird ein

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1**, 95.

schweres, in Wasser untersinkendes jodhaltiges Oel erhalten, welches erst nach Behandlung mit alkoholischem Kali jodfreies Hexahydroisoxylol, wahrscheinlich mit einer Beimengung von C_8H_{14} liefert. Ein auf angegebene Weise dargestelltes Präparat wurde mit folgenden Resultaten untersucht.

0,2407 Grm. Substanz gaben 0,546 CO_2 und 0,2971 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	85,71	85,50
H_{16}	16	14,29	13,71
	112	100,00.	

Gefundene Dampfdichte 3,80 (für C_8H_{16} berechnet 3,87).

Gewicht der Substanz . . . 0,1185 Grm.

Volum des Dampfes . . . 109,5 CC.

Quecksilbersäule . . . 538 MM.

Barometerstand . . . 757 MM. (0°).

In einer Operation gelangt man zu reinem Hexahydroisoxylol bei Einhalten folgender Versuchsbedingungen.

3) Je 5 Grm. Camphersäure wurden mit 30 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 280° circa 50 Stunden erhitzt. Anfänglich wird die Temperatur bei 200° gehalten, unter zeitweiligem Oeffnen der Röhren, um die entwickelten Zersetzungsgase zu entfernen; widrigenfalls halten die Röhren den Druck nicht aus. Das erhaltene Oel wurde gewaschen, getrocknet, mit englischer Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt und schliesslich mit Natrium auf 160° erhitzt. Es siedete fast vollständig bei 115 bis 120° . Erhalten 50 Th. aus 100 Th. Camphersäure.

0,1872 Grm. Substanz gaben 0,585 CO_2 und 0,2398 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	85,71	85,23
H_{16}	16	14,29	14,23
	112	100,00.	

Der analysirte Kohlenwasserstoff wurde von Neuem mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (7 Th. auf 1 Gewichts-

theil C_8H_{16}) bei 280^0 circa 50 Stunden erhitzt, dabei aber unverändert zurückerhalten, wie folgende Daten zeigen.

0,2573 Grm. Substanz gaben 0,8025 CO_2 und 0,3286 H_2O .

0,1022 „ „ „ 0,3195 „ „ 0,1324 „

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	85,71	85,06	85,26
H_{16}	16	14,29	14,19	14,39
	112	100,00.		

Das specifische Gewicht wurde zu 0,784 (0^0) gefunden.

Gewicht des Wassers (0^0) 2,9502 Grm.

Gewicht des gleichen Volume Kohlenwasserstoff (0^0) . 2,3137 Grm.

5 CC. des Kohlenwasserstoffs wurden mit 90 CC. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. ersterer auf 2 Vol. letzterer) gelinde erwärmt und als Product reines Trinitroisoxylol erhalten. Bei Anwendung von verhältnißmäßig geringeren Mengen Säure gelangt man zu öligen Producten.

Schon oben ist erwähnt worden, daß ich zum Kohlenwasserstoff C_8H_{18} aus Camphersäure zu gelangen bestrebt war. Da bei den vorstehend beschriebenen Versuchen derselbe nicht erhalten worden war, obgleich nach den Versuchsbedingungen eine vollständige Hydrogenisation zu erwarten stand; da andererseits Berthelot aus Camphersäure mittelst Jodwasserstoffsäure das gesuchte Octylhydrür dargestellt haben will, so hielt ich eine Wiederholung seiner bezüglichen Versuche für geboten. Doch auch in letzterem Falle war das Resultat Berthelot's Angaben zuwider ein negatives.

4) Es wurden nach Berthelot je 1 Grm. Camphersäure mit 30 CC. bei 0^0 gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden bei 280^0 erhitzt *). Das in

*) Bei allen angeführten Experimenten haben mir Luftbäder aus Eisenblech auf Füßen mit schräg in einer Ebene liegenden eisernen Gasröhren gedient. Die Bäder besaßen einen doppelten Boden

den Röhren aufschwimmende Oel wurde mit Alkali und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet. Erhalten 7 CC. aus 10 Grm. Camphersäure; dieselben wurden mit Natrium bei 160° erhitzt und destillirt; der Kohlenwasserstoff siedete vollständig bei 116 bis 120°.

0,1851 Grm. Substanz gaben 0,425 CO₂ und 0,178 H₂O.

	Berechnet		Gefunden		Berechnet	
C ₈	96	85,71	85,87	C ₈	96	84,21
H ₁₆	16	14,29	14,63	H ₁₆	18	15,79
	112	100,00			114	100,00.

Gefundene Dampfdichte 3,92 (für C₈H₁₆ berechnet 3,87).

Gewicht der Substanz 0,1061 Grm.

Volum des Dampfes 95,4 CC.

Quecksilbersäule 526 MM.

Barometerstand 743,8 MM. (0°).

Gefundenes specifisches Gewicht bei 0° 0,781, bei 20° 0,765 (auf Wasser von 0° bezogen).

Gewicht des Wassers bei 0° 2,3985 Grm.

Gewicht des gleichen Volums Kohlenwasserstoff (0°) 1,8740 Grm.

" " " " " (20°) 1,8342 Grm.

Ein Nitrirungsversuch unter den oben erwähnten Bedingungen führte zu reinem Trinitroisoxylol. Rauchende Schwefelsäure war bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung, beim

mit circa 1" Abstand, welcher durch drei im Dreieck stehende Gasbrenner erhitzt wurde. Zwei Thermometer dienten zur Beobachtung der Temperaturen. Gegen äußere Abkühlung war jedes Bad von einem geräumigen Blechmantel umgeben. Besondere Versuche hatten ergeben, daß beim Erhitzen die Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen des inneren Kastens circa 20° betragen konnten. Da die von mir benutzten Glasröhren bis 295° den inneren Druck auszuhalten im Stande waren, so liefs ich in den meisten Fällen, um nicht bei niedrigeren Temperaturen als Berthelot zu arbeiten (280°), die Thermometerangaben von 270 bis 295° variiren. Von 300° an hielten die Röhren den Druck nicht aus.

Erwärmen schien geringe Einwirkung stattzufinden, wobei Geruch nach Schwefligsäuregas auftrat.

Somit war das erhaltene Product als Hexahydroisoxylol C_8H_{16} gekennzeichnet.

Zum näheren Studium des Hexahydroisoxylols, welches eine farblose, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von petroleumartigem Geruch darstellt, wurde dasselbe der Einwirkung verschiedener Agentien unterworfen; jedoch mit geringem Erfolge. *Brom* wirkt substituierend unter Erwärmung; es entstehen unbeständige, wenig zur Untersuchung geeignete Körper. Durch *Jod* wird Wasserstoff eliminiert unter Jodwasserstoffentwicklung; zugleich findet Zerfall des Moleculs statt. Eben so wenig gelangt man zum Isoxylol beim Ueberleiten des Hexahydrokohlenwasserstoffs in Dampf- form über erhitztes Bleioxyd nach Behr und van Dorp *). Charakteristisch ist die Beständigkeit des Hexahydroisoxylols oxydirenden Agentien gegenüber, durch welche es sich vom Tetrahydroisoxylol unterscheidet, dagegen den Methanhomologen sich nähert. Schwächere Oxydationsmittel sind ohne Einwirkung; stärkere oxydiren es zu Kohlensäure und Wasser. Untersucht wurde die Einwirkung von Salpetersäure, des Chromsäuregemisches, sowie von Chromsäure in wässriger und essigsaurer Lösung.

Ueber Hexahydroderivate des Toluols, Benzols und Cymols; von F. Wreden und B. Znatowicz.

Hexahydrotoluol. — Es wurden unter genauer Beobachtung der von Berthelot angegebenen Versuchsbedingungen je 0,6 CC. Toluol mit 20 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen schwer schmelzbaren Glasröhren bei 280° circa 50 Stunden erhitzt; das gewaschene

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 758.

und getrocknete ölartige Product wurde 1 Tag mit rauchender Salpetersäure stehen gelassen, wobei unter kaum bemerkbarer Gasentwicklung Spuren in Lösung gingen; der abgehobene Kohlenwasserstoff wurde auf weitere 2 Tage mit Salpeterschwefelsäure zusammengestellt, welche jedoch ohne jegliche Einwirkung blieb. 10 CC. Toluol gaben 8 CC. Hydrokohlenwasserstoff, welcher mit Natrium bei 150° erhitzt vollständig bei 94 bis 100° destillirte. Berthelot's Angaben zuwider entsprach seine Zusammensetzung der Formel C_7H_{14} ; es lag in demselben kein Heptan vor.

0,1559 Grm. Substanz gaben 0,4842 CO_2 und 0,2009 H_2O .

0,1516 " " " 0,4751 " 0,1912 "

	Berechnet		Gefunden	
C_7	84	85,71	85,34	85,47
H_{14}	14	14,29	14,32	14,01
	98	100,00.		

Gefundene Dampfdichte 3,36 (für C_7H_{14} berechnet 3,38).

Gewicht der Substanz 0,0864 Grm.

Volum des Dampfes 95,4 CC.

Quecksilbersäule 550 MM.

Barometerstand 756,4 MM. (0°).

Specifisches Gewicht bei 0° 0,772, bei 20° 0,758 (auf Wasser bei 0° bezogen).

Gewicht des Wassers (0°) 2,8978 Grm.

Gew. des gleichen Volums Kohlenwasserstoff (0°) 1,8509 Grm.

" " " " " (20°) 1,8167 Grm:

Das Hexahydrotoluol stellt eine farblose, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit dar, deren Geruch an Hexahydroisoxylol erinnert. Von Salpeterschwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur nicht verändert, beim Erhitzen aber vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Bemerkenswerth ist, daß derselbe sich nicht darstellen läßt nach dem für Hexahydroisoxylol angewandten Verfahren, nämlich bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

unter Zugabe von amorphem Phosphor. Trotz 50 stündigen Erhitzens bei 150 bis 280° mit dem erwähnten Gemisch wurde bei einem Experiment unverändertes Toluol zurückerhalten.

Hexahydrobenzol. — Ueber Hexahydrobenzol können wir nur unvollständige Angaben machen, weil einerseits das Benzol sich schwer mit Wasserstoff verbindet, andererseits der resultirende Hydrokörper verhältnißmäßig leicht zu Benzol zurückoxydirt wird. Je 0,6 CC. Benzol wurden mit 20 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure bei 280° circa 50 Stunden erhitzt. Die Dauer des Erhitzens sowie der Temperaturgrad müssen genau eingehalten werden, sonst bleibt ein beträchtlicher Theil Benzol unverändert. Das Product siedete vollständig unter 80°. Es wurde bei 0° mit rauchender Salpetersäure bearbeitet, welche nach mehrstündigem Zusammenstehen bei derselben Temperatur auf den Kohlenwasserstoff ohne jegliche Einwirkung geblieben war. Als aber die Mischung weiter bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde, traten nach 24 Stunden Spuren von rothen Dämpfen auf, nach weiteren 24 Stunden war Gasentwicklung bemerkbar, welche allmähig zunahm; schließlic war der Hydrokohlenwasserstoff in Nitrobenzol umgewandelt.

Bei einem zweiten Experiment wurden je 0,5 Grm. Phenol mit 20 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure 40 Stunden bei 265° erhitzt. Das erhaltene ölige Product mit Alkali und Wasser gewaschen, darauf getrocknet, besaß starke Fluorescenz und siedete zum größten Theil über 100°. Die über 100° siedende Fraction wurde bei weiterem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor unter den beim Hexahydroisoxylol angegebenen Bedingungen nicht verändert. Die erste unter 100° siedende Portion wurde bei 0° mit rauchender Salpetersäure bearbeitet, der unveränderte Kohlenwasserstoff gewaschen, getrocknet, über Natrium destillirt und analysirt. Leider fiel die Analyse ungenügend aus, da in

Summa 98 statt 100 erhalten worden sind; doch entsprach der umgerechnete Procentgehalt an C und H der Formel C_6H_{12} . Das spec. Gewicht des Kohlenwasserstoffs vor der Destillation über Natrium wurde zu 0,768 bestimmt. Doch ist wahrscheinlich letztere Zahl zu hoch, da Natrium auf den Kohlenwasserstoff noch einwirkte.

Das mehrfach erwähnte Reductionsverfahren mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor ist zur Darstellung des Hexahydrobenzols aus Benzol und Phenol nicht anwendbar. Nach 50 stündigem Erhitzen mit dem genannten Gemisch bei 280° war Benzol unverändert geblieben; Phenol dagegen war in ein braunes, dickliches, in Aetzkali vollkommen lösliches, phosphorhaltiges Oel umgewandelt.

Hexahydrocymol. — Diesen Kohlenwasserstoff haben wir aus Naphtalin nach Berthelot*) dargestellt. Je 3 Grm. Naphtalin wurden mit 45 CC. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure circa 50 Stunden bei 280° erhitzt. Das erhaltene braune ölige Product (13 CC. aus 50 Grm. Naphtalin), gewaschen und getrocknet, siedete von 55 bis 300° ; in der Retorte blieb in geringer Menge ein dickliches fluorescirendes Oel. Nach wiederholtem Fractioniren wurde eine Fraction 150 bis 160° erhalten, auf welche Salpeterschwefelsäure nach 24 stündigem Digeriren bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung geblieben war; dieselbe wurde mit Natrium bei 150° erhitzt und von Neuem destillirt; sie siedete bei 153 bis 158° . Nach der Analyse kommt dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{20}$ zu.

0,1459 Grm. Substanz gaben 0,456 CO_2 und 0,1908 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	85,71	85,35
H_{20}	20	14,29	14,49
	140	100,00.	

*) Bull. de la soc. ch. de Paris 2, 290, 1868.

Gefundene Dampfdichte (im Anilindampfe) 4,42 (für $C_{10}H_{20}$ berechnet 4,84).

Gewicht der Substanz 0,1097 Grm.

Volum des Dampfes 101,5 CC.

Quecksilbersäule 520,5 MM.

Barometerstand 758,1 (0°) MM.

Temperatur des Anilindampfes (im Mantel) 183°.

Spec. Gewicht bei 0° 0,802, bei 23° 0,788 (auf Wasser bei 0°).

Gewicht des Wassers (0°) 2,3947 Grm.

Gewicht des gleichen Volums Kohlenwasserstoff (0°) 1,9198 „

Gewicht des gleichen Volums Kohlenwasserstoff bei 23° 1,8862 „

Das Hexahydrocymol stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von petroleumartigem Geruch, auf welche Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, sowie deren Gemenge bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung sind; erst nach 24-stündigem Stehen mit rauchender Schwefelsäure färbt sich letztere dunkler und wird der Geruch nach Schwefligsäuregas bemerkbar. Brom wird nicht aufgenommen, allmählig aber tritt Bromwasserstoffentwicklung ein.

Schlussbemerkungen; von F. Wreden.

Aus den angeführten Untersuchungen erhellt, dass die Benzolkohlenwasserstoffe *nicht mehr als 6 H aufnehmen* vermögen, dass der directe Uebergang vom Benzol und dessen Homologen zu den Homologen des Methans mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome im Molecul unausführbar ist. Wir müssen daher die Existenz einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_6H_{12-2m}R_m$ zulassen, welche sich in ihren Eigenschaften (Beständigkeit, Unfähigkeit zu directen Additionen u. s. w.) den Homologen des Methans aufs Engste anschließen, dabei eine geschlossene Kette C_6H_{12} im Molecul enthalten. Bisher sind die *fünf Anfangsglieder* der homologen Reihe bekannt, wie folgende Tabelle zeigt.

	Siedepunkt	Spec. Gew. (0°)		} Auf Wasser bei 0°
C_6H_{12}	69°	0,76		
C_7H_{14}	97°	0,772	0,758 (20°)	
C_8H_{16}	118°	0,781	0,765 (20°)	
C_9H_{18}	135 bis 138° *)	(0,79°)	—	
$C_{10}H_{20}$	153 bis 158°	0,802	0,788 (23°)	

Eine gewisse Regelmäßigkeit, mit welcher die Siedepunkte und das specifische Gewicht in der homologen Reihe wechseln, läßt sich nicht verkennen. So entspricht der Homologendifferenz CH_2 für die specifischen Gewichte die Differenz 0,01; für das Hexahydromesitylen hat Baeyer keine Dichtebestimmung angeführt; nach Obigem berechnet sich das specifische Gewicht zu 0,79. Bei den letzten vier Gliedern steigen die Siedepunkte um je 20°.

Wie die Methanhomologen sind die angeführten aromatischen Grenzkohlenwasserstoffe von großer Beständigkeit oxydirenden Agentien gegenüber; bei energischer Einwirkung findet Zerfall des Moleculs statt und der größte Theil verbrennt zu Kohlensäure und Wasser **).

Dennoch kennzeichnet außer der Entstehungsweise der Uebergang der in Rede stehenden Hydrokohlenwasserstoffe in Nitroderivate des Benzols und seiner Homologen, welche als einzige Reactionsproducte auftreten, erstere als aromatische Hydrokörper ***). Die geschlossene Kette C_6H_{12} mit einfachen

*) Baeyer a. a. O.

**) Die aromatischen Tetrahydrokohlenwasserstoffe führen dagegen, wie das Tetrahydroisoxylol zeigt, zu normalen Oxydationsproducten, aromatischen Säuren mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome im Molecul.

***) Für die aromatischen Hydrokohlenwasserstoffe schlage ich eine Nomenclatur vor, welche aus folgenden Beispielen ohne weitere Erklärungen erhellt und den Vorzug der Einfachheit und Kürze besitzen dürfte :

C_6H_{12}	Benzal	C_7H_{14}	Tolual	
C_6H_{10}	Benzel	C_7H_{12}	Toluel	u. s. w.
C_6H_8	Benzil	C_7H_{10}	Tolui	
C_6H_6	Benzol	C_7H_8	Toluol	

Kohlenstoffbindungen geht bei der erwähnten Reaction in den normalen Benzolring über. So wird, wie oben erwähnt worden ist, Hexahydrobenzol von rauchender Salpetersäure schon bei Zimmertemperatur in Nitrobenzol umgewandelt. Hexahydroisoxylol giebt beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure als einziges Product Trinitroisoxylol. Hexahydromesitylen wird nach Baeyer von erwärmter rauchender Salpetersäure in Trinitromesitylen übergeführt. Zugleich zeigen die angeführten Beispiele, daß bei anwesenden Seitenketten der addirte Wasserstoff in festerer Bindung enthalten ist, als im Benzol. Dem entsprechend scheint auch die Verbindungsfähigkeit zu Wasserstoff in den Benzolhomologen mit der Anzahl Methylgruppen zu wachsen [wahrscheinlich überhaupt mit wachsender Anzahl Seitenketten *)]. Zu solchem Schlusse berechtigen die oben erwähnten, bei Behandlung von Benzol, Toluol und Isoxylol mit Jodwasserstoffsäure unter Zugabe von amorphem Phosphor gemachten Erfahrungen. Trotz genauen Einhaltens derselben Versuchsbedingungen in den drei Fällen wurden Benzol und Toluol vollkommen unverändert zurückerhalten, während die Reduction des Isoxylols eine vollständige gewesen war.

Schließlich ist das verhältnißmäfsig *hohe spezifische Gewicht* der in Rede stehenden Hydrokohlenwasserstoffe nicht blofs den Methanhomologen, sondern auch den isomeren Olefinen gegenüber nicht bedeutungslos. Dieselbe Bemerkung gilt für das Tetrahydroisoxylol im Verhältnifs zu den Isomeren C_nH_{2n-2} aus der fetten Reihe. Es scheint das höhere spezifische Gewicht durch das engere Zusammentreten der Kohlenstoffatome zum geschlossenen Benzolring bedingt zu sein.

*) Nach Baeyer (diese Annalen Suppl.-Bd. 7, 54) wächst die Beständigkeit der aromatischen Hydrosäuren auch mit der Anzahl Carboxyle.