

## II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

### XVI. Allgemeines und Theorie.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n+2}$ ,  $C_n H_{2n}$ ,  $C_n H_{2n-2}$  etc. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl resp. Sauerstoff, Amid, Carboxyl u. s. w. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so  $C_2 H_6 = CH_3(CH_3) =$  Methylmethan,  $C_3 H_8 = CH_2(CH_3)_2 =$  Dimethylmethan,  $C_4 H_{10} = CH_2:CH_2 =$  Methylenmethan,  $C_2 H_2 = CH:CH =$  Methinmethan etc.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

An diese erste Classe organischer Verbindungen reiht sich als zweite grosse Classe diejenige der *aromatischen Verbindungen* oder *Benzolderivate* an. Ersterer Name ist historisch, aber nicht sachlich begründet, da sowohl angenehm aromatisch als widerwärtig riechende Verbindungen sich in beiden Classen finden. Als Benzolderivate bezeichnet man die Glieder dieser Classe, weil sie sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff  $C_6 H_6$ , *Benzol* (und complicirteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.), ableiten, wie die Methanderivate vom Methan.

Das Benzol ist, wie seine Formel  $C_6 H_6$  zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung wie die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan,  $C_6 H_{14}$ , durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dem entsprechend sind alle Benzolderivate weit *wasserstoffärmer* resp. *kohlenstoffreicher* als die analogen Me-



thanderivate: man vergl. Benzoësäure,  $C_7H_6O_2$ , mit Heptylsäure,  $C_7H_{14}O_2$ ; Anilin,  $C_6H_7N$ , mit Aethylamin,  $C_2H_7N$ , u. s. f.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsproducte, durch Eintritt von  $NH_2$  die aromatischen Basen, von  $OH$  die Phenole, von  $NO_2$  die Nitroverbindungen, von  $CH_3$  etc. die Homologen des Benzols; ferner giebt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. Siehe die Uebersicht a. f. S.

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie an einander gereichte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten*, den restirenden Theil des Benzolmolecüls „Benzolkern“.

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften theilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, theilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 320, 334 ff.).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-, Bi-, Tri- etc. -Derivate*, je nachdem im Benzol ein, oder zwei, oder mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate u. s. f. Wie bei den mehrwerthigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, dass die eintretenden Gruppen unter einander gleich sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reactionen* in Benzol selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben *übergeführt* werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoësäure, Phtalsäure, Mellithsäure etc.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäure, durch Kohlensäureabspaltung Phenol u. s. f. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über u. s. f.

*Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.*



Dies ist besonders darum bemerkenswerth, weil die Atomgruppierung  $C_6H_6$  bereits ein ziemlich complicirtes Molecül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

*Uebersicht über einige Benzolderivate.*

$C_6H_5-CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylol	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
$C_6H_5-Cl$ Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
$C_6H_5-OH$ Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin etc.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol etc.
$C_6H_5-CH_2.OH$ Benzylalkohol		
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5-NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5-SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure etc.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
$C_6H_5-CO_2H$ Benzoësäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellithsäure etc.
$C_6H_5-CN$ Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

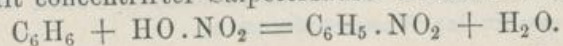
Die Benzolderivate sind unter einander durch die mannigfaltigsten Reactionen verknüpft. Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar u. s. f.

Die „o. N.“ (S. 27) der Benzolderivate werden nach analogen Regeln wie die der Fettkörper gebildet, das Benzol selbst als Cyclohexatrien oder Benzen bezeichnet; s. B. 26, 1623.

**Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.**

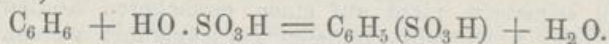
Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reactionen:

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzol:





2. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Benzolsulfosäure (s. d.):



In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in glatter Reaction *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die Paraffine werden bekanntlich durch *concentrirte* Salpetersäure (S. 111) oder Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsproducte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydirende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydirt.

4. Die Halogenverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  sind weniger reactionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper. Die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Aethylgruppe  $\text{C}_2\text{H}_5$  dadurch, dass sie einen stärker sauren, „negativen“ Charakter besitzt (vgl. *V. Meyer*, B. 20, 534, 2944; A. 250, 118).

Man nennt die Phenylgruppe und analoge, einwerthige, aromatische Radicale häufig „*Alphyl*“-gruppen (B. 27, 2582).

5. Diazoverbindungen sind fast nur in der aromatischen Reihe bekannt u. s. f. Siehe auch S. 319.

Charakteristisch für Benzolderivate sind ihre

#### Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , theoretisch wie thatsächlich schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur ein einziges Monoderivat zu bilden*; isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwerthig“.*

#### Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, lässt sich in Brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , und dieses in Benzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$ , überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).



2. Die drei existirenden Oxybenzoësauren,  $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ , sind theils aus der Benzoësaure darstellbar, theils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësauren vermögen Kohlensäure abzuspalten [ $C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$ ] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol,  $C_6H_5.OH$ . Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësauren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzt (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwerthig.

4. Nun sind, wie S. 324 darzulegen, zu je einem Wasserstoffatom zwei Paare von gleichartig gebundenen („symmetrischen“) Wasserstoffatomen vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësauren existiren könnten. Es können also nur die beiden restirenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwerthig sind; d. h. etwa  $e = c$ ,  $f = b$ . Da nun  $a = b = c = d$ , so sind sämtliche sechs Wasserstoffatome gleichwerthig (Ladenburg, B. 7, 1684).

2. Werden im Benzol hingegen zwei Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so dass Biderivate entstehen, so existiren diese in drei verschiedenen isomeren Arten. So giebt es drei Dichlorbenzole,  $C_6H_4Cl_2$ , drei Diamidobenzole,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , drei Dimethylbenzole,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , drei Oxybenzoësauren,  $C_6H_4(OH)(CO_2H)$  (s. Tab. 321) u. s. w.

Man kann sogar beweisen, dass überhaupt nur je drei isomere Biderivate des Benzols existiren können.

Es lässt sich nämlich zeigen, dass zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so dass es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also  $ab = af$ , und ebenso  $ac = ae$ . Hingegen sind die Bindungsarten ab und ac nicht gleichartig, sondern repräsentiren Isomere. Die Bindungsweise ad, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.



Beweise, dass zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existiren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizzirt.

1. Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. 149, 129; vergl. auch *Hübner*, Ann. 222, 67, 166) liefert die durch Bromirung von Benzoësäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoësäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a stehen möge) mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoësäuren,  $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$  ( $NO_2$  etwa in b und f). Diese gehen durch nascirenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure,  $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ , über (Reduction von  $NO_2$  zu  $NH_2$  und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoësäuren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedenen Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, dass diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h.  $ab = af$ .

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoësäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate,  $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$ . Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoësäuren,  $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$ , identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch  $NO_2$  ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoësäure zu Amidobenzoësäure,  $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ , reducirt, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure  $ab, = af$ , sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle  $b = f$ , sondern müssen an Stelle zweier anderen Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h.  $ac = ae$  (*Hübner*, Ann. 195, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden:  $ab = af$ ;  $ac = ae$ . Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig: ad; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „vereinzelter“ Stellung.

Vergl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen“, Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. 168, 153; 192, 186; B. 8, 573; 9, 1055; 18, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, dass beim Uebergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen ( $NO_2$  gegen  $NH_2$ , OH gegen H) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog.



„molecularer Umlagerungen“ (s. S. 175) verlaufe. Man kann dies für eine Reihe von Reactionen, welche verhältnissmässig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo moleculare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoësauren (salicylsauren) Kalis auf  $220^{\circ}$  das Kalisalz der Para-Säure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren,  $C_6H_4Br(SO_3H)$ , und die drei Bromphenole,  $C_6H_4Br(OH)$ , liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole,  $C_6H_4(OH)_2$ , nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure,  $C_6H_4(OH)SO_3H$ , verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Säure u. s. f.

Derartige Reactionen sind wahrscheinlich durch eine successive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

## Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols in einander überführen kann (s. S. 321), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B.  $C_6H_4(NO_2)_2$ , andere Biderivate, z. B.  $C_6H_4(NH_2)_2$ , darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modificationen existiren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Ueberführbarkeit in drei grosse Classen. Innerhalb jeder solchen Classe sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reactionen mit einander verbunden.

Diese drei Classen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von *Körner* aus jetzt nicht mehr zutreffenden Gründen gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen, und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduction entsteht. Es lässt sich experimentell nachweisen (s. S. 329), dass die Ortho- und Metastellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Molecül paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 330).



## Isomere Tri- etc. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols,  $C_6H_3X_3$ , sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 329) als v-, s- und a-Verbindungen unterscheidet.

Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so giebt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate,  $C_6H_2X_4$ , giebt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Pentaderivate,  $C_6HX_5$ , und der Hexaderivate,  $C_6X_6$ , nur je eines (dem entsprechend, dass man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituirt Benzols, resp. als ein solches selbst, auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

## Additionelle Derivate.

Das Benzol und seine Derivate sind, wenngleich meist weit schwerer als beispielsweise Aethylen, *additionsfähig*, und vermögen je nach den Bedingungen *zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom* aufzunehmen. So bildet z. B. das Benzol bei anhaltender Behandlung mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzol,  $C_6H_{12}$ ; die Phtalsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , bilden Di-, Tetra- resp. Hexahydrophthalsäuren etc. Die entstandenen Hexahydroverbindungen vermögen nun nicht nur *keinen* Wasserstoff (Halogen etc.) mehr zu binden (s. hierzu S. 338), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addirtten Atome *wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid,  $C_6H_6Cl_6$ , in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen resp. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Den Benzolring in  $C_6H_6$  bezeichnet *Baeyer* als einen „*tertiären*“, denjenigen in  $C_6H_{12}$ , Hexamethylen, als einen „*secundären*“ oder „*reducirten*“ Benzolring.

Die Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Derivate unterscheiden sich von den nicht hydrierten Muttersubstanzen in fundamentaler Weise und nähern sich in ihrem Verhalten den Verbindungen der Fettreihe. Während der Benzolkern in diesen Muttersubstanzen einen hohen Grad von Beständigkeit besitzt, so dass z. B. Kaliumpermanganat in der Kälte denselben unangegriffen lässt, werden die Di- und Tetra-



hydroderivate in Sodalösung hierdurch sofort oxydirt, und ihre Fähigkeit, Halogen zu addiren, ist eine wesentlich gesteigerte. Sie entsprechen daher in ihren Eigenschaften den olefinischen Verbindungen der Fettreihe. Die Hexahydroverbindungen hingegen sind völlig analog den gesättigten Körpern der Fettreihe, sie sind, wie diese, in Sodalösung gegen Permanganat beständig und Halogene wirken substituierend, nicht addirend.

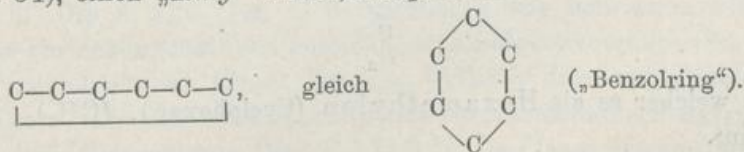
Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den anderen Additionsproducten.

Constitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé's* (1865), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Thatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie“ II, 493; Ann. 137, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoff-atomkette zuschreiben wollte.

Die Forderung, dass die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, dass das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso mit einander verbunden sind, wie alle anderen Atome unter einander; d. h. dass die Atome eine „geschlossene Kette“ (s. S. 20 und 54), einen „Ring“ bilden, entsprechend dem Schema:

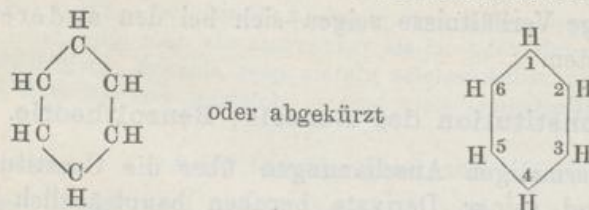


Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppirt sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.



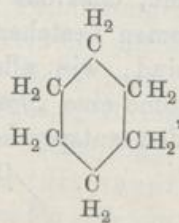
2. Die weitere Bedingung, dass die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht, wird nur dann erfüllt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

Bleibt zunächst die Frage ausser Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitäten zusammentreten, so erhält man für Benzol die schematische Formel:



Dieses „Sechseckschema“ wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

3. Zu der Anschauung, dass die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf Grund der S. 326 besprochenen Fähigkeit des Benzols und seiner Derivate, (bis zu) sechs Atome Wasserstoff oder Halogen aufzunehmen, aber nicht mehr. Es entstehen so Verbindungen von der Formel  $C_6H_6X_6$  etc., also der empirischen Zusammensetzung substituierter Olefine, von denen sie sich aber charakteristisch durch ihre Unfähigkeit weiterer Wasserstoffaufnahme unterscheiden. Dies führt ungezwungen für das Hexahydrobenzol zu folgender Constitutionsformel:

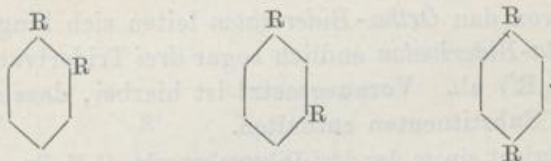


nach welcher es als Hexamethylen (Cyclohexan),  $(CH_2)_6$ , erscheint.

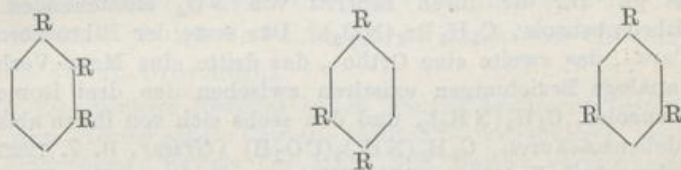
4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache Erklärung der Thatsache, dass zu je einem Kohlenstoffatom (1) zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome



(2 und 6, sowie 3 und 5) existiren, und dass eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molecül nur einmal vorkommt. Die Existenz je dreier Biderivate erklärt sich somit gleichfalls sehr einfach; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte“ Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte“ Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende“ Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomerien kurzweg folgendermaassen:



Ferner findet die Existenz isomerer Tri- etc. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:



Stellung: „vicinal“ = [v] „asymmetrisch“ = [a] „symmetrisch“ = [s].  
 „benachbart“ „getrennt“

#### Charakterisirung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate. Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Classe durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (s. S. 325) charakterisirt.

2. Die S. 324, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-)brombenzoësäuren entstehende Amidobenzoësäure (Sm.-P. 145<sup>0</sup>) gehört in die Classe der sog. Ortho-, die daselbst sub 2. erwähnte, aus den zwei Nitro-(ortho-)oxybenzoësäuren darstellbare Amidobenzoësäure (Sm.-P. 174<sup>0</sup>) in die Classe der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho*- wie die *Meta*-Stellungen solche, welche sich im Molecül zweimal finden, entsprechend der Bezeichnung S. 324: ab = af, ac = ae. Daher ist die dritte,



den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187<sup>0</sup>) eine Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaction aus ihr darstellbare oder in sie überföhrbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisirt als diejenigen, deren Substituenten-Stellung (ad, S. 324) sich im Benzolmolecül nur einmal findet.

3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisiren. Von den *Para-Biderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets nur ein einziges Triderivat, von den *Ortho-Biderivaten* leiten sich hingegen zwei, von den *Meta-Biderivaten* endlich sogar drei Triderivate ( $C_6H_3R_3$  oder  $C_6H_3R_2R'$ ) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

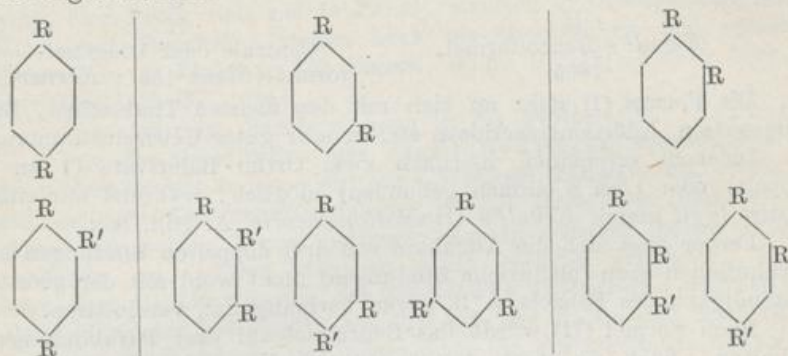
So entspricht einem der drei Dibrombenzole,  $C_6H_4Br_2$ , dem festen, Sm.-P. 89<sup>0</sup>, nur ein einziges Tribrombenzol,  $C_6H_3Br_3$ ; einem anderen, Sm.-P. — 1<sup>0</sup>, S.-P. 224<sup>0</sup>, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219<sup>0</sup>) drei verschiedene Tribrombenzole (*Körner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von  $NO_2$  entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole,  $C_6H_3Br_2(NO_2)$ . Das erste der Dibrombenzole ist eine *Para*-, das zweite eine *Ortho*-, das dritte eine *Meta*-Verbindung. Ganz analoge Beziehungen existiren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren,  $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$  (*Griess*, B. 7, 1223); zwischen den drei Xylofen,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , und den sechs Nitroxylolen (*Nölting*, B. 18, 2687), sowie zwischen den drei Phtalsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , und den sechs Oxyphthalsäuren,  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ . Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, dass sie auch jedesmal ein und derselben (o-, m-, p-) Classe angehören, also in einander überföhrbar sind.

4. Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen den That- sachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- etc. -derivate hat die Aufgabe einen grossen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 den *Ortho*-, den *Meta*- und den *Para*-Biderivaten zukommt („*Ortsbestimmung*“).

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Para*-Verbindungen einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzelte Stellung ein, d. h. es existirt kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die *Para*-Verbindungen = 1,4-Verbindungen.



5. Ferner lässt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich, dass, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. Th. mit einander identisch sind):



Die *Para-Derivate* sind daher als 1,4-, die *Meta-* als 1,3-, die *Ortho-Derivate* als 1,2-Verbindungen zu bezeichnen (Körner; siehe *Ladenburg's cit. Broschüre*).

6. Zu gleichem Resultat haben andere Argumente geführt, die z. Th. dem Körner'schen Beweise zeitlich vorangegangen sind. Man vergl. *Ladenburg's* Beweis der schon von *Baeyer* vermutheten symmetrischen Natur des Mesitylens (= 1, 3, 5), aus welchem für das aus letzterem darstellbare Metaxylool die Stellung 1,3 folgt (A. 179, 163); *Graebe's* Argumentationen bezüglich der Constitution 1,2 der gewöhnlichen Phtalsäure wegen ihrer Bildung aus Naphtalin (A. 149, 22) u. s. f.

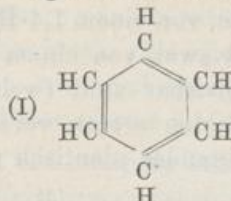
7. Die Ortsbestimmung der Triderivate beruht auf derjenigen der Biderivate, welche in jene überführbar sind oder umgekehrt. Liefert z. B. sowohl das 1,2- wie das 1,4-Nitrotoluol,  $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ , bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe ein und dasselbe Dinitrotoluol,  $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ , so wird in diesem das Methyl zur einen Nitrogruppe in Ortho-, zur anderen in Parastellung sich befinden, es wird also eine 1,2,4- oder (a)-Verbindung sein.

Specielle Benzolformeln.

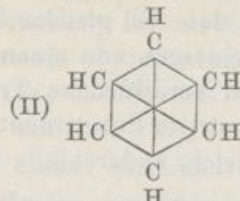
Das seither benutzte Benzolschema disponirt nur über drei Affinitäten jedes Kohlenstoffatoms und lässt unentschieden, wie die jedesmalige vierte Affinität sich absättigt. Diese Absättigung kann wegen der Gleichwerthigkeit der sechs Kohlenstoffatome



nur in symmetrischer Art erfolgen. Es kommen hierüber hauptsächlich folgende Vorstellungen in Betracht:



Kekulé's Benzolformel  
1865



Centrale oder Diagonalformel (Claus 1867; Körner).

Die Formel (I) steht an sich mit den meisten Thatsachen, Bildungsweisen, Additionsreactionen etc. in sehr guter Uebereinstimmung.

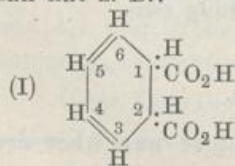
Indessen erscheinen hiernach zwei Ortho-Biderivate (1 an 2 doppelt, oder 1 an 6 einfach gebunden) möglich, während nur eines existirt (vgl. hierzu *Kekulé's Oscillationstheorie*, A. 162, 86).

Ferner lässt sich die Annahme von drei doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn (olefinische Bindungen) nicht wohl mit der grossen Beständigkeit des Benzols, z. B. gegen Permanganat, vereinbaren.

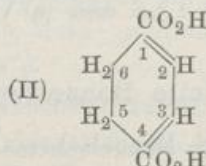
Nach Formel (II) würde das Benzolmolekül drei Parabindungen enthalten. Auch sie steht, wie I, an sich in genügender Uebereinstimmung mit den Bildungsweisen, Eigenschaften und Abbaureactionen der Benzolderivate.

Man hat mehrfach versucht, zwischen den obigen Benzolformeln durch Untersuchung der *physikalischen* Constanten eine Entscheidung zu treffen, indessen vergeblich, indem die thermischen Constanten (*J. Thomson*) auf lauter einfache, die optischen hingegen (*Brühl*) auf drei Doppelbindungen schliessen lassen.

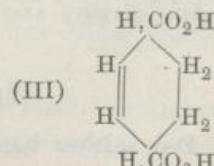
Die experimentelle Untersuchung der chemischen Verhältnisse, unter besonderer Berücksichtigung der hydrirten Benzolderivate [vgl. *Ad. Baeyer*, A. 245; 251; 256; 258; 269, 176; 278, 88; s. a. *Bamberger*, A. 257, 1], hat nun gezeigt, dass sobald durch Zuführung zweier einwerthigen Atome ein reducirter Benzolring entstanden, gewissermaassen „das Gleichgewicht gestört“ ist, auch (s. a. S. 327) eine sprunghafte Aenderung der Eigenschaften eingetreten ist; die entstandenen Substanzen zeigen völlig olefinischen Charakter und somit sind in ihnen gewöhnliche Aethylenbindungen anzunehmen. Man hat z. B.:



Dihydrophtalsäure



Dihydroterephthalsäure



Tetrahydroterephthalsäure

Auch der *Ort* dieser Doppelbindungen hat sich als bestimmbar erwiesen; zur Bezeichnung wird dem Namen der Substanz ein *d* mit



der Ziffer jenes Kohlenstoffatoms vorgesetzt, von welchem im Sinne der Nummerierung die Doppelbindung ausgeht (A. 245, 111). Obigen Formelbildern entsprechen die Namen:

- (I) = 1,3,5-Dihydrophthalsäure, (II) = 1,3-Dihydroterephthalsäure,  
(III) = 1,5-Tetrahydroterephthalsäure.

Weiteres s. unter: hydrirte Phtalsäuren.

Parabindungen sind bei den Hydrirungsproducten der Benzolderivate (wenigstens der einfacheren) unbekannt, wie daraus hervorgeht, dass Brom sich nie in Para-, sondern in Orthostellung addirt. Mit diesen Resultaten stehen auch die thermischen und optischen Constanten im Einklang [Stohmann, J. pr. Ch. [2], 43, 1, 538; 48, 447; Brühl, B. 27, 1065].

Ueber etwaige Parabindungen in der Terpenreihe: B. 27, 1916.

Für die Constitution des nicht hydrirten Benzolkerns sind diese Verhältnisse indess nicht ohne Weiteres maassgebend. Nach der schliesslichen Wasserstoffentziehung ist der olefinische (lockere) Charakter der beiden Doppelbindungen nur in wenigen Fällen erhalten geblieben, in anderen hingegen völlig verloren gegangen. Daraus folgt, dass die *Constitution des Benzolkerns anscheinend nicht in allen Benzolderivaten die gleiche*, sondern von der Natur und Stellung der Substituenten abhängig ist, indem diese die Festigkeit des Benzolrings wesentlich beeinflussen. In den lockersten Benzolderivaten, z. B. dem Phloroglucin (s. d.), können drei Doppelbindungen angenommen werden, welche nur wenig fester sind als diejenigen der Fettreihe; die Kekulé'sche Formel dürfte für sie ein zutreffendes Symbol bilden. In den festesten Verbindungen, z. B. dem freien Benzol und dessen Carbonsäuren, treten olefinische Bindungen gar nicht in Erscheinung; die vierte Affinität der Kohlenstoffatome ist für unsere Wahrnehmung verschwunden. Dieser Zustand des Benzolkerns findet besser in der Claus'schen Formel seinen Ausdruck, mit der einschränkenden Annahme, dass nach Aufhebung einer Parabindung die beiden anderen nicht als solche bestehen bleiben, sondern in olefinische übergehen. Vgl. *Ad. Baeyer*, B. 23, 1285. Aehnliches gilt vielleicht für Pyridin, Thiophen etc. Vgl. zur vorliegenden Frage weiter A. 274, 331; 279, 1.

*Centrische Formel.* An Stelle der Diagonalformel ist öfters die „centrische“ Formel (*Armstrong, Baeyer*) discutirt worden, nach welcher die jedesmaligen vierten Kohlenstoffaffinitäten sich nicht in Parabindungen absättigen, sondern nur als nach innen gerichtete Kräfte erscheinen, ohne dass etwas über die Art ihrer gegenseitigen Absättigung ausgedrückt wird.

*Weitere Benzolformeln:* Nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4, 2 und 6, und 3 und 5 (Prismenformel, *Ladenburg*, l. c.; A. 172, 331; B. 23, 1007; vgl. hierzu *Baeyer*, B. 19, 1797).

Neuerdings ist auch für gewisse den Benzolderivaten nahestehende Verbindungen eine Constitution wahrscheinlich geworden, nach welcher



zwei Para-Kohlenstoffatome gleichsam brückenartig durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind. Siehe Methylendihydrobenzoësäure, Tropoliden und Terpene.

### Substitutionsregelmässigkeiten und Einfluss der Substituenten auf einander.

1. Ein mehrwerthiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie  $C_6H_4=O$  oder  $C_6H_3\equiv N$  sind nicht bekannt.
2. Bei der Bildung von Biderivaten etc. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chloriren wesentlich Meta-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitriren wesentlich Para-Nitrochlorbenzol. Ueberhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para*-, daneben oft *Ortho*-, nur selten *Meta*-Verbindungen. Hingegen nehmen Cl, Br, J,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  zu einer vorhandenen  $NO_2$ ,  $SO_3H$ - oder  $CO_2H$ -gruppe vorwiegend (oder fast ausschliesslich) die *Meta*-stellung ein. Eine hierfür abgeleitete Regel s. B. 25, R. 672.
3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 322, erhöht, der basische Charakter von Amidverbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so dass diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden (vergl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin). Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung ist von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen *Ortho*- und *Para*chlor- [oder -brom-]nitrobenzol,  $C_6H_4Cl(NO_2)$ , durch Erhitzen mit Kalilösung auf  $120^\circ$  in die entsprechenden Nitrophenole,  $C_6H_4(OH)(NO_2)$ , mit Ammoniak auf  $100^\circ$  in die zugehörigen Nitraniline,  $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$ , über, während *Meta*-chlor- (und -brom-) nitrobenzol nicht reagiren. Analog tauscht unter den Dinitrobenzolen die *o*-Verbindung durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die anderen nicht.
4. Bei *o*-*o*-disubstituirten Benzolcarbonsäuren (deren beide zur Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $NO_2$ ,  $Br$  oder  $J$  besetzt sind) wird die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure sowohl, als umgekehrt die Verseifung des gebildeten Esters in mit dem Atom- (resp. Molecular-) Gewicht der Substituenten steigendem

Maass  
Raum  
B. 27,

1  
sproch  
2  
andere  
genan

$C_6H_4C$   
Monoc

to

ketten

durch  
verthe

den F

mand  
troch  
Stein

(Leuc

Benzol  
Toluol  
o-, m-  
Mesit  
Pseud







c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol; Aceton; Benzotriazol; Cumaron,  $C_8H_6O$ , und Carbazol,  $C_{12}H_9N$ .

d) Phenole, z. B.:

Phenol oder Carbonsäure . .  $C_6H_6O$ ; o-, m-, p-Kresol . . .  $C_7H_8O$ .

e) Basen:

Pyrrol . . . . $C_4H_5N$	Anilin . . . . $C_6H_7N$	Acridin . . . $C_{13}H_9N$
Pyridin(u.Hom.) $C_5H_5N$	Chinolin(u.Hom.) $C_9H_7N$	

(Siehe „Schultz, Chemie des Steinkohlentheers“, Braunschweig 1886.)

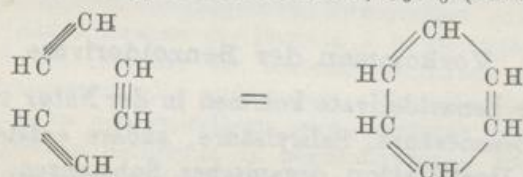
Die Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$  (m- und p-),  $C_9H_{12}$  (s- und a-) sind neben anderen Kohlenwasserstoffen in den meisten Erdölsorten, zumal im kaukasischen, nachgewiesen worden (J. pr. Ch. (2) 45, 561; vgl. S. 53).

Das amerikanische Erdöl enthält z. B. 0,2 Proc.  $C_9H_{12}$ .

#### Bildungsweisen der Benzolderivate.

Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnissmäßig geringe Zahl von Reactionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen,  $C_2H_2$ , polymerisirt sich bei beginnender Rothgluth zu Benzol,  $C_6H_6$  (Berthelot):



Analog liefert das Allylen,  $C_3H_4$ , beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen,  $C_9H_{12}$ , = 1, 3, 5-Trimethylbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3$ ; das homologe Crotonylen,  $C_4H_6$ , giebt Hexamethylbenzol,  $C_{12}H_{18}$ , =  $C_6(CH_3)_6$ ; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisiren sich unter dem Einfluss des Lichts zu Tribrom- resp. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure u. s. f.

2. *Ketone* bilden durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure unter Condensation (s. S. 151) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (Kane 1838), das Aethylmethylketon Triäthylbenzol etc.:





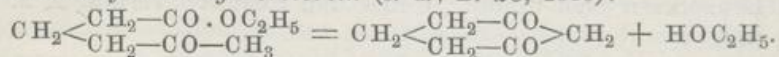


6. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester,  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{R})_2$ , entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

7. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , mit Brom auf  $260^\circ$  in  $\text{C}_6\text{Br}_6$  verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf  $300^\circ$ .

8. Aus *Pimelinsäure*,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und alkylirten Pimelinsäuren entstehen Ketoexamethylen (s. d.) bzw. dessen Homologe auf ganz analogem Wege, wie Ketopentamethylen aus Adipinsäure (S. 310); A. 275, 361; 278, 100. B. 28, 781; 29, 729.

9. Aus  $\gamma$ -Acetobuttersäureäthylester entsteht mittelst Natriumäthylat *Dihydroresorcin* (s. d.; B. 28, 2348):



10. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*,  $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ .

11. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

*Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:*

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. Th. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydirt zu „Trichlorphenomalsäure“, gleich  $\beta$ -Trichloracetylacrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (A. 223, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$  etc. (*Hantzsch*, B. 20, 2780 u. f.).

Auch Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor schliesslich in Fettkörper zerlegt (B. 27, 3364).

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zu Dioxyweinsäure (s. S. 256), von Permanganat auf Phenol zu inactiver Weinsäure und Oxalsäure (*Döbner*, B. 24, 1753).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

5. Aus Salicylsäure und aus Anthranilsäure erhält man durch energische Reduction mit Natrium und Amylalkohol Pimelinsäure; aus Dihydroresorcin (s. d.) beim Ueberhitzen mit Barytlauge  $\gamma$ -Acetobuttersäure (s. o. sub 9.).

6. Bei energischster Reduction (langem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf  $280^\circ$ ) liefert Benzol neben Hexahydrobenzol (S. 326) unter Ringsprengung Hexan (*Berthelot*; vgl. A. 278, 88).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>