

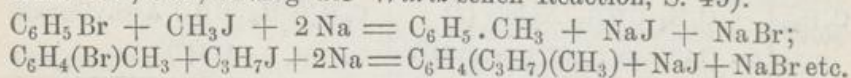
XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

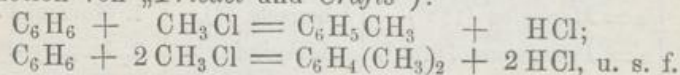
Uebersicht: (.....) = S.-P.; [.....] = Sm.-P.				
C_6H_6	C_6H_6 Benzol (80^0)			
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ Toluol (110^0)			
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ Xylole (3) o-: (142^0), m-: (137^0), p-: (137^0)		$C_6H_5(CH_2 \cdot CH_3)$ Aethylbenzol (134^0)	
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s = Mesitylen (163^0) a = Pseudocumol (169^0) v = Hemellithol (175^0)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Aethylmethyl- benzole (3), Aethyltoluole (z. B. 162^0)	$C_6H_5(C_3H_7)$ Propylbenzole 1. Normal-P. (157^0) 2. Isopropylb. (153^0) = Cumol	
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethyl- benzole (3): s = Durol [79^0] (190^0) a = Isodurool (195^0) v = Prehnitol [-4^0] (204^0)	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Aethyl-dimethyl- benzole (6 Isomere mögl.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Diäthylben- zole (3) ($181 - 184^0$) $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ Cymol (176^0 ; 6 Isomere mögl.)	$C_6H_5(C_4H_9)$ Butylbenzole (4 mögl.) ($167 - 180^0$)
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol [51^0] (231^0); $C_6H_5(C_5H_{11})$ Amylbenzol etc.			
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol [164^0] (264^0); $C_6H_3(C_2H_5)_3$ Triäthylbenzol etc.			
$C_{14}H_{22}$	$C_6H_5(C_8H_{17})$ Octylbenzol; $C_6H_2(C_2H_5)_4$ Teträthylbenzol;			
$C_{18}H_{30}$	$C_6(C_2H_5)_6$ Hexaäthylbenzol [126^0] (305^0).			

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten (Durol, Penta-, Hexamethylbenzol sind krystallisirt), welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und unzerstört destilliren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, z. Th. angenehm ätherischen Geruch und brennen mit stark russender Flamme. Im Steinkohlentheer sind von ihnen ausser Benzol dessen Methyl-derivate Toluol, die drei Xylole, Aethylbenzol, die drei Trimethylbenzole und zwei Tetramethylbenzole nachgewiesen worden.

Bildungsweisen: 1. Durch Behandlung eines Gemisches von bromirtem Kohlenwasserstoff und Jod- (oder Brom-) alkyl mit Natrium in ätherischer Lösung (*Fittig'sche Reaction*, Ann. 131, 303, analog der *Wurtz'schen Reaction*, S. 45):



2. Durch Einwirkung von *Chlormethyl* auf Benzol oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Gustavson*, sog. Reaction von „*Friedel und Crafts*“):



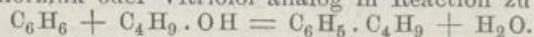
Diese Reaction ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig. Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ist so noch einföhrbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$ etc.

Ähnlich dem Aluminiumchlorid wirken auch Aluminiumspäne und Quecksilberchlorid, ferner Chlorzink oder Eisenchlorid; ähnlich dem Chlormethyl Chloräthyl etc.; ferner Chloroform (s. Triphenylmethan) und Säurechloride (siehe Ketone). S. B. 14, 2624; B. 16, 1744; Ann. chim. phys. [6], 1, 419.

Das Aluminiumchlorid hat ausser dieser synthetischen auch eine „zersplitternde“ („differenzirende“, „destructive“) Wirkung auf die Homologen des Benzols, z. B. verwandelt es Toluol z. Th. in Benzol und Xylol u. s. f. (B. 17, 2816; 18, 338 und 657; 27, 3235). Eine ähnliche Wirkung übt concentrirte Schwefelsäure öfters aus.

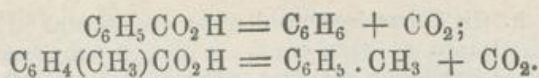
Verwandt mit der *Friedel-Crafts'schen* Reaction ist die *Zincke'sche* Zinkstaubreaction (s. Diphenylmethan).

Auch Alkohole vermögen statt ihrer Halogenester öfters bei Gegenwart von Chlorzink oder Vitriolöl analog in Reaction zu treten:

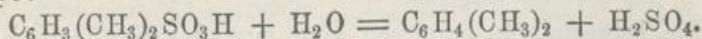


2a. In ähnlicher Weise tritt **N.-Hexylen** mit Benzol durch Vitriolöl direct zu Hexylbenzol zusammen.

3. Die Benzolkohlenwasserstoffe entstehen aus ihren *Carbon-säuren* durch Destillation mit Natronkalk:



4. Aus *Sulfosäuren* (S. 322) durch Abspaltung der Sulfo-
gruppe:



Man kann dieselbe durch trockene Destillation, oder Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°, mit concentrirter Phosphorsäure (B. 22, R. 577), oder Destillation der Ammoniaksalze (*Caro*), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf [z. B. bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure (*Armstrong, Kelbe*)] etc. bewirken.

5. Aus den *Amidoverbindungen* durch Ueberführung in Diazoverbindungen (s. d.), und Kochen derselben mit absolutem Alkohol oder alkalischer Zinnoxidullösung (B. 22, 587).

6. Durch Destillation der *Phenole* (auch Ketone) mit Zinkstaub.

7. *Synthesen* s. a. o. Auch die S. 46 besprochenen Methoden zur Synthese von Paraffinen können gelegentlich Anwendung finden (siehe Propylbenzol).

Isomerien und Constitution. Die Uebersicht S. 339 zeigt, dass die Benzolkohlenwasserstoffe von C_8H_{10} an in vielen *isomeren* Modificationen vorkommen. So ist den (3) Xylole isomer das Aethylbenzol, den (3) Trimethylbenzolen sind die (3) Aethylmethylbenzole und die (zwei) Propylbenzole isomer. Ferner sind Durole und Cymole isomer, u. s. f.

Die *Constitution* dieser Kohlenwasserstoffe ergibt sich sehr einfach aus ihren Bildungsweisen. Ein nach *Friedel-Crafts* mittelst Methylchlorid gewonnener Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ z. B. kann nur ein Tetramethylbenzol sein. Desgleichen wird ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, den man aus Brombenzol, Butylbromid und Natrium dargestellt hat, ein Butylbenzol, ein solcher aus p-Bromtoluol, N.-Propyljodid und Natrium ein p-Propyltoluol (p-Methyl-normalpropylbenzol) sein u. s. f. Die Synthese entscheidet also über die Constitution.

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono-, oder -di-, oder -tri- etc. -carbonsäure [Benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$; o-, m-, p-Phtalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$; etc.] übergeführt (s. f. S.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Constitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$, liefert, so muss er drei Seitenketten

enthalten, d. h. ein Trimethylbenzol sein; entsteht aber bei der Oxydation eine Phtalsäure, so kann er nur ein Aethylmethylbenzol sein. Da das Cymol durch Oxydation die Para- (Tere-)phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, liefert, so müssen in ihm die beiden Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen u. s. f.

Die jedesmaligen Isomeren sind einander physicalisch sehr ähnlich; z. B. liegen ihre Siedepunkte meist sehr nahe bei einander (s. Uebersicht). Die Orthoderivate sieden oft um etwa 5° , die Metaderivate um 1° höher als die Paraverbindungen (Genaueres: B. 19, 2513). Der Siedepunkt ist um so höher, je mehr Methylgruppen vorhanden sind (vergl. hierzu S. 33).

Verhalten. 1. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Regel leicht *nitrierbar* und *sulfurirbar* (s. S. 321 ff.), und zwar kann man meist je nach den Bedingungen sowohl Mono- wie auch Di-, selbst Triderivate darstellen. Nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns treten hierbei in Reaction, dem entsprechend, dass die Seitenketten als Reste von Paraffinen betrachtet werden können und sich als solche verhalten. Hexamethylbenzol kann also weder nitriert noch sulfurirt werden.

2. *Oxydation.* Das Benzol ist nur schwer zu oxydiren; durch Einwirkung von Kaliumpermanganat verbrennt es langsam zu Ameisensäure und Oxalsäure.

Nebenher entsteht — offenbar in Folge vorhergehender Bildung von Diphenyl (s. d.) — etwas Benzoësäure, ferner Phtalsäure.

Die Homologen des Benzols hingegen sind leicht zu Carbonsäure oxydirbar, indem der Benzolkern unverändert bleibt und jede Seitenkette — gleichviel, wie viel Kohlenstoffatome sie enthält — in der Regel in Carboxyl verwandelt wird.

Salpetersäure gestattet eine successive Oxydation der einzelnen Seitenketten und auch öfters die partielle Oxydation einer Seitenkette; Chromsäuremischung (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) wirkt energischer; sie führt alle Seitenketten in Carboxyl über. In manchen Fällen zerstört („verbrennt“) sie bei stärkerer Einwirkung die o-Verbindungen; alsdann dient besser Kaliumpermanganat zur Darstellung der entsprechenden Carbonsäuren.

Wie schon aus diesen beiden Reactionen ersichtlich, unterscheiden sich die Homologen des Benzols von diesem selbst nicht unwesentlich; die Wasserstoffatome der Seitenkette zeigen eine andere Function, als diejenigen des Benzolkerns; die ersteren verhalten sich wie Paraffin-Wasserstoffatome. Es rührt dies daher, dass das Toluol und die höheren Homologen sich in der That *vom Methan etc. ableiten* lassen, indem man darin Wasserstoff gegen C_6H_5 , „Phenyl“, etc., ersetzt:

$\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$;
Toluol, = Phenylmethan

$\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5)$;
Cumol, = Phenylpropan etc.

3. *Reduction* führt zunächst zu hydrierten Benzolkohlenwasserstoffen (s. d., S. 346); nur bei Anwendung der energischsten Mittel lässt sich eine völlige Aufspaltung des Ringes erzielen (s. S. 338 unter 6).

4. *Verhalten gegen Halogene*. Chlor und Brom wirken je nach den Bedingungen verschieden ein.

Im directen Sonnenlichte entstehen aus Benzol die Additionsproducte $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$; im zerstreuten Lichte hingegen, zumal bei Gegenwart von etwas Jod (Antimontrichlorid, Molybdänpentachlorid), bilden sich Substitutionsproducte, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ etc. Weiteres siehe S. 349. Substitution durch Jod: siehe S. 69 u. 349.

5. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , führt die methylierten Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde über (vgl. hierzu B. 23, 1070).

6. Bemerkenswerth sind die vielfachen *Condensationen*, welche Benzol etc. mit sauerstoffhaltigen Körpern bei Gegenwart von Chlorzink, Phosphorperoxyd oder Schwefelsäure, sowie mit chlorhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (s. S. 340) einzugehen vermag.

So liefert Benzol mit Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyläthan, mit Benzoësäure und Phosphorperoxyd Benzophenon etc.

6^a. Ganz ähnlich condensiren sich Methylbenzole (nicht Benzol) bei Gegenwart von Schwefelsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Xylol mit Styrol zu Xylylphenyläthan (*Krämer, Spilker*, B. 23, 3270).

Auch mit Allylalkohol vereinigen sich Methylbenzole durch concentrirte Schwefelsäure zu sauerstofffreien, äusserst zähflüssigen Körpern. Auf ähnlichem Wege entstehen wahrscheinlich die Mineralschmieröle.

7. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können in das Benzol eingeführt werden: Sauerstoff (giebt Phenol), Schwefel (giebt Phenylsulfid), Aethylen (giebt Aethylbenzol), Kohlensäure (giebt Benzoësäure) u. s. f.

Mittelst *Carbaminchlorid*, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, entstehen, wie bei den aromatischen Säuren zu besprechen, *Amide* dieser Säuren. Diese Amide sind wohl charakterisirte feste Verbindungen, welche sich zur Charakterisirung des angewandten Kohlenwasserstoffs eignen (B. 23, 1190).

Kohlenwasserstoff C_6H_6 .

Benzol, C_6H_6 . Entdeckt 1825 von *Faraday*; im Theer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

Wird aus dem bei 80 bis 85° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls durch Fractioniren oder „Ausfrieren“ gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Kalk. Das gewöhnliche Benzol des Handels enthält meist noch Thiophen und giebt alsdann die Indopheninreaction (S. 316); es kann von jenem durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Schwefelsäure befreit werden. Siedepunkt 80°; Schmelzpunkt 6°; spec. Gew. (0°) 0,9. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Schwefel etc. Bildet beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren Diphenyl u. a. S.

Kohlenwasserstoff C_7H_8 .

Toluol, C_7H_8 , = $C_6H_5 \cdot CH_3$. Entdeckt 1837. *Bildung*: Bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Synthese nach *Fittig* s. o. *Darstellung*: Aus dem Steinkohlentheeröl (Begleiter „Thiotolen“). Dem Benzol sehr ähnlich. S.-P. 110°; bei -28° noch flüssig. Wird durch Chromylchlorid in Benzaldehyd, durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure übergeführt.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} .

a) **o-, m-, p-Dimethylbenzol, Xylol**, $C_8H_{10}(CH_3)_2$. Das Steinkohlentheerxylol besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren (70 bis 85 Proc. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation von einander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydirt als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

Trennung der Isomeren mittelst Schwefelsäure: B. 10, 1010; 14, 2625; 17, 444; 25, R. 315; Erkennung ders.: B. 19, 2513. Bei der Synthese nach *Friedel-Crafts* aus Benzol oder Toluol erhält man wesentlich Orthoxylol neben sehr wenig p-Xylol (B. 14, 2627).

1. **o-Xylol**, synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium erhalten, wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure verbrannt, aber durch verdünnte Salpetersäure zu o-Toluylsäure, $C_6H_4 \cdot (CH_3)CO_2H$, oxydirt. Es ist nur schwer nitrirbar.

2. **m-Xylol, Isoxylol**, entsteht auch aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, indem man dies zunächst zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$,

oxydirt und diese mit Kalk destillirt (s. S. 340). Verdünnte Salpetersäure oxydirt erst bei 120° im Rohre. Chromsäuremischung liefert Isophthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. **p-Xylol**. Darstellung z. B. aus p-Bromtoluol, oder besser aus p-Dibrombenzol, mittelst Jodmethyl und Natrium (B. 10, 1356; B. 17, 444). In der Kälte fest; Sm.-P. 13° . Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, und Terephthalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

b) **Aethylbenzol**, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$. In geringer Menge im Theerxylole. Entsteht aus C_6H_5Br und C_2H_5Br nach der *Fittig'schen* Reaction; aus Styrol, $C_6H_5 \cdot C_2H_3$ (s. d.), durch Jodwasserstoff; aus Benzol und Chloräthyl nach *Friedel-Crafts*. Oxydation liefert Benzoësäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} .

Siehe die Uebersicht. Specieller zu erwähnen sind:

a) **Trimethylbenzole**. Alle im Theer enthalten: „Theercumol“.

1. **Mesitylen** (*1, 3, 5-Trimethylbenzol*), $C_6H_3(CH_3)_3$. Bildung aus Aceton und Allylen s. S. 336. Angenehm riechende Flüssigkeit vom S.-P. 163° . Durch Salpetersäure werden die Seitenketten der Reihe nach oxydirt; durch Chromsäuremischung wird es verbrannt. Es bildet keine isomeren Substitutionsproducte und hat daher symmetrische Constitution (*Ladenburg*, Ann. 179, 163).

2. **Pseudocumol** (*1, 2, 4-Trimethylbenzol*). Im Steinkohlentheeröl. Vom Mesitylen nicht durch fractionirte Destillation, hingegen auf Grund der Schwerlöslichkeit der Pseudocumolsulfosäure (B. 9, 258) zu trennen. Seine Constitution folgt daraus, dass es aus Brom-p-Xylol (1, 4, 2) und auch aus Brom-m-xylol (1, 3, 4) nach der *Fittig'schen* Reaction entsteht. S.-P. 169° . Salpetersäure oxydirt successive die Seitenketten.

3. **Hemellithol**, *1, 2, 3-Trimethylbenzol*: B. 15, 1853; 20, 903.

b) **Aethyltoluole**, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Die m- und p-Verbindungen sind bekannt.

c) **Propylbenzole**. $C_6H_5 \cdot C_3H_7$. Werden oxydirt zu Benzoësäure.

1. **N-Propylbenzol**, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$, entsteht aus Brombenzol und N-Propyljodid nach der *Fittig'schen* Reaction; auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, durch Zinkäthyl.

2. **Cumol**, *Isopropylbenzol*, $C_6H_5-CH(CH_3)_2$. Entsteht durch Destillation von Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, mit Kalk; ferner aus Benzol und Isopropylbromid oder Normal-Propyljodid

durch Aluminiumchlorid (in letzterem Falle unter Umlagerung, s. S. 74; B. 26, R. 491). Ferner aus Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und Zinkmethyl (Constitutionsbeweis).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Tetramethylbenzole. Siehe Uebersicht.

Durol (1, 2, 4, 5- oder (s)-*Tetramethylbenzol*), $C_6H_2(CH_3)_4$, entsteht aus Toluol und Chlormethyl nach *Friedel* und *Crafts*, oder aus Dibrom-m-Xylol (aus Theerxylol), Jodmethyl und Natrium (Ann. 216, 200); es ist fest (Sm.-P. 79°) und riecht campherähnlich. Ist neben dem isomeren Isodurol auch im Steinkohlentheer vorhanden. Constitution: B. 11, 31.

Die beiden *Isomeren* sind bekannt (s. Tab.).

Propylmethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$.

Cymol, *Isopropyl-p-methylbenzol*. Es findet sich z. B. im Römisch-Kümmelöl (*Cuminum cyminum*), und entsteht aus Campher durch Erhitzen mit Phosphorperoxyd; ferner aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod etc. Ist synthetisch aus p-Bromisopropylbenzol, Jodmethyl und Natrium erhalten worden. Angenehm riechende Flüssigkeit, S.-P. 175 bis 176°.

Cymol wurde früher als N-Propyl-p-methylbenzol betrachtet; vgl. *Widman*, B. 24, 439. Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen p-Toluylsäure, Terephtalsäure, Cuminsäure, Oxyisopropylbenzoesäure, sowie auch p-Tolylmethylketon (s. d.).

m-Isocymol (*Isopropyl-m-methylbenzol*) ist im Harzöl enthalten. Isomer sind die **Butylbenzole**, $C_6H_5(C_4H_9)$ und **Aethylxylole**.

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$.

Hexamethylbenzol, „*Melliten*“, $C_6(CH_3)_6$, bildet Prismen oder Tafeln vom Sm.-P. 164°. Es ist weder sulfurirbar noch nitrirbar (s. S. 342). Kaliumpermanganat oxydirt zu Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

B. Hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe.

Das Benzol und die meisten seiner Derivate vermögen nach S. 328 bis zu sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen. Benzol selbst wird nur sehr schwer hydrirt zu Hexahydrobenzol, C_6H_{12} (s. S. 338); leichter addiren Toluol, Xylol und Mesitylen Wasserstoff, wenn man sie mit Jodphosphonium (PH_4J) auf höhere Temperatur erhitzt; dabei entstehen zunächst $C_7H_8 \cdot H_2$, $C_8H_{10} \cdot H_4$

und $C_9H_{12}.H_6$; die beiden ersteren sind dann durch energische Einwirkung weiter hydrirbar. Die directen Reductionsproducte des Benzols selbst wurden rein erst von *A. v. Baeyer* auf einem Umweg erhalten (s. u.; A. 278, 88).

Die *partiell hydrirten* Kohlenwasserstoffe, lauchartig, zum Theil aber auch nach Petroleum riechende Flüssigkeiten, verhalten sich ganz wie Olefine und erinnern zugleich an manche Glieder der Terpengruppe (s. d.); sie werden von alkalischer Permanganatlösung augenblicklich oxydirt, reagiren heftig mit conc. Schwefel- oder Salpeterschwefelsäure und addiren Brom, bis die Sättigungsstufe C_nH_{2n} erreicht ist (s. a. S. 333).

Die *total reducirten* Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n} , sind farblose, nach Petroleum riechende Flüssigkeiten von etwas niedrigerem Siedepunkte als ihre Mutterverbindungen. Sie finden sich in Petroleum, zumal dem kaukasischen (*Beilstein, Kurbatow*). Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Schwefel, werden sie wieder in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, auch durch rauchende Salpetersäure, welche gleichzeitig nitrirend wirkt. Sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch, dass sie von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen, von Schwefelsäure nicht gelöst werden und kein Brom additionell aufnehmen. (Vgl. S. 326; B. 20, 1850; A. 234, 89.)

Dihydrobenzol (Cyclohexadien), $C_6H_6.H_2$, Benzoldihydrür, aus Dibromhexahydrobenzol (S. 351) durch Bromwasserstoffabspaltung; benzolähnliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch; S.-P. 85° . Verharzt an der Luft; Permanganat oxydirt sofort. Giebt ein Tetrabromid, ein **Tetrabromhexahydrobenzol** (Sm.-P. 185°) und mit alkoholischer Schwefelsäure Blaufärbung. — Theoretisch sind zwei structurisomere Dihydrobenzole vorauszusehen; ob *1,3-* und *1,4-*Dihydrobenzol (vgl. S. 333) vorliegt, ist noch unbestimmt.

Tetrahydrobenzol (Cyclohexen), $C_6H_6.H_4$, *R-Hexen*, aus Monobromhexamethylen, ist eine farblose, schwächer lauchartig riechende Flüssigkeit; S.-P. 83° . Giebt ein flüssiges Dibromid, dagegen krystallisirende Producte mit Stickstoffoxyden (vgl. S. 56).

Hexahydrobenzol (Cyclohexan), $C_6H_6.H_6$, Hexamethylen, *R-Hexylen*, auch „Naphten“ genannt, wurde aus kaukasischen Erdölen (s. S. 53; B. 28, 577), sowie synthetisch sowohl aus Jodhexamethylen (s. d.; A. 278, 110), wie mittelst 1,3-Dibrompropan (Trimethylenbromid, s. d.; B. 27, 216) erhalten. Wasserklare Flüssigkeit; S.-P. 79° ; riecht petroleumartig und ist beständig gegen Permanganat.

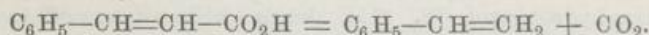
Dihydrotoluol, $C_6H_5(H_2).CH_3$, und **Hexahydrotoluol**, $C_6H_5(H_6).CH_3$, sind bei 107° , resp. 97° siedende Flüssigkeiten. **Hexahydro-m-xylol**, $C_6H_4(H_6)(CH_3)_2$, und **Hexahydro- ψ -cumol**, C_9H_{18} , *Nononaphten*, finden sich im kaukasischen Petroleum. S.-P. 119° resp. 137° .

Dihydro-p-Xylol, $C_8H_{10} \cdot H_2$, flüssig, S.-P. 133° , und **Dihydro-cymol**, $C_{10}H_{14} \cdot H_2$, sind beide synthetisch aus Succinylobernsteinester erhalten worden. Riechen terpentinartig und stehen in nahen Beziehungen zu den Terpenen (s. d.); *Baeyer*, B. 25, 2122; 26, 233.

C. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

Die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich einerseits wie Benzol selbst, andererseits wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sie addiren also leicht Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff etc. Man leitet sie von den Olefinen resp. Acetylenkohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen C_6H_5 , Phenyl, ab: $(C_6H_5) \cdot CH=CH_2$, Styrol, oder Phenyläthylen; $(C_6H_5) \cdot C \equiv CH$, Phenylacetylen.

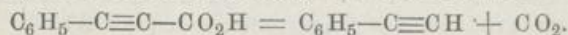
Styrol, $C_6H_5-CH=CH_2$, findet sich im Steinkohlentheer, wahrscheinlich als Abbauprodukt gewisser Säuren, im Storax (*Styrax officinalis*) und im Saft der Rinde von *Liquidambar orientalis*, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimmtsäure (s. d.) durch Erhitzen (z. B. B. 23, 3269):



Styrol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. S.-P. 146° . Verwandelt sich beim Aufbewahren in das polymere **Metastyrol**, eine amorphe, durchsichtige Masse. Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylbenzol über. Die Addition von Bromwasserstoff führt zu α -Bromäthylbenzol, $C_6H_5-CH_2-CH_2Br$.

Ueber Synthese von Anthracen mittelst Styrol s. bei jenem.

Phenylacetylen, $C_6H_5-C \equiv CH$, entsteht z. B. aus Phenylpropionsäure (s. d.) durch Abspaltung von Kohlensäure:



Angenehm riechende, bei 142° siedende Flüssigkeit. Erweist sich als Abkömmling des Acetylens durch seine Fähigkeit, mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung (weisse resp. hellgelbe) explosive Metallverbindungen zu liefern. Wird durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Acetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, übergeführt.