

XVIII. Halogensubstitutionsproducte.

Uebersicht: [...] = Sm.-P.; (...) = S.-P.

C_6H_5Cl Chlorbenzol (132°)	C_6H_5Br Brombenzol (156°)	C_6H_5J Jodbenzol (185°)
$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole o-: (179°); m-: (172°) p-: [56°], (173°)	$C_6H_4Br_2$ Dibrombenzole o-: (224°); m-: (219°) p-: [89°], (219°)	$C_6H_4J_2$ Dijodbenzole (z. B. 285°)
$C_6H_3Cl_3$ (3) Trichlorbenzole (208 bis 218°) $C_6H_2Cl_4$ (3) Tetrachlorbenzole C_6HCl_5 (1) Pentachlorbenzol C_6Cl_6 (1) Hexachlorbenzol [229°], (326°)		
$C_6H_4Cl(CH_3)$ (3) Chlortoluole (156 bis 160°)	$C_6H_5-CH_2Cl$ Benzylchlorid (179°)	
$C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (6) Dichlortoluole (z. B. 196°) etc.	$C_6H_5-CHCl_2$ Benzalchlorid (206°)	
	$C_6H_5-CCl_3$ Benzotrichlorid (213°)	
$C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (6) Chlorxylole	$C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ Xylylchloride	
$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3) Xylylenbromid u. s. f.		

Durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen leiten sich aus den Benzolkohlenwasserstoffen Halogensubstitutionsproducte in sehr grosser Zahl ab. Es sind dies farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten oder krystallisirte feste Körper, welche unzersetzt destilliren und durch eigenthümlichen Geruch wie zum Theil durch sehr aggressive Wirkung auf die Schleimhäute ausgezeichnet sind. Sie sind schwerer als Wasser.

Man hat zu unterscheiden die Substitutionsproducte des Benzols selbst und diejenigen seiner Homologen.

In ersteren ist das Halogen sehr fest gebunden, weit fester als in Methylchlorid, Aethyljodid etc. Es kann nicht gegen Hydroxyl (durch Silberoxyd), Amid (durch Ammoniak) etc. ausgetauscht werden; fast nur durch Natrium wird es in Reaction gezogen (s. S. 340); Ausnahme: B. 25, 1499; 28, 2312.

Die Substitutionsproducte des Toluols etc. hingegen zeigen nicht alle ein gleiches Verhalten. Ein Theil derselben enthält das Halogen wie das Chlorbenzol sehr fest gebunden, z. B. die Chlortoluole. *Ein anderer Theil hingegen zeigt eine gleiche leichte Beweglichkeit seiner Halogenatome*, wie sie den *Halogensubstitutionsproducten* der *Methanreihe* zukommt; hierhin gehört z. B. das Benzylchlorid. Bei der Oxydation, welche nach S. 342 alle Seitenketten in Carboxyl verwandelt, bleibt den ersteren Verbindungen das Halogen erhalten unter Bildung gechlorter (etc.) Benzoësäuren, wie $C_6H_4Cl-CO_2H$, aus den letzteren hingegen wird bei der Oxydation das Halogen eliminirt; z. B. giebt das Benzylchlorid Benzoësäure, $C_6H_5-CO_2H$.

Daraus ergibt sich, dass im ersteren Falle das Halogen an den *Benzolkern*, im letzteren an den Kohlenstoff der *Seitenkette* gebunden ist.

Es entspricht dies der S. 342 besprochenen Auffassung des Toluols als phenylirtes Methan $CH_3(C_6H_5)$; das Chlortoluol, $C_6H_4Cl.(CH_3)$, ist gleichsam methylirtes Chlorbenzol, daher stabil, das Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, hingegen phenylirtes Chlormethyl, $CH_2Cl(C_6H_5)$, und darum sehr reactionsfähig.

Beim Xylol und den anderen Homologen des Toluols wiederholen sich dieselben Verhältnisse, so dass man die Constitution einer Verbindung *leicht aus dem Verhalten ihrer Halogenatome und den Producten ihrer Oxydation erschliessen kann*. Z. B. hat eine Verbindung $C_7H_6Cl_2$, welche bei der Oxydation Monochlorbenzoësäure giebt, offenbar die Formel $C_6H_4Cl-CH_2Cl$, „Chlorbenzylchlorid“.

Zur Reactionsfähigkeit der chlorirten Benzole vgl. S. 334.

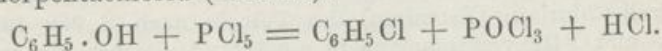
Die Siedepunkte ortsisomerer Substitutionsproducte (o-, m-, p-Verbindungen) liegen stets nahe bei einander, und auch die der übrigen Isomeren entfernen sich nicht weit von jenen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von *Chlor* oder *Brom* auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (s. S. 343) je nach den Bedingungen entweder Additionsproducte oder (besonders leicht bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid) Substitutionsproducte (s. B. 18, 607). *Jod* wirkt nur unter den bereits S. 343 besprochenen Bedingungen direct substituierend. Aus Benzol erhält man der Reihe nach die gechlorten Verbindungen bis zu C_6Cl_6 , welches unter Vermittelung von Molybdänpentachlorid, Jodtrichlorid etc. bei höherer Temperatur entsteht. Auch Hexabrom-, aber nicht Hexajodbenzol existirt. Bei Toluol und seinen Homologen tritt das Halogen in der *Kälte* bei Aus-

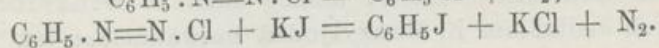
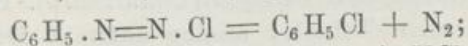
schluss
Benz
wasser
zusatz
s. a. I
2
holen
Phosp
man
und d
(Sand
perbro
Fluor
kaliun
thüm
bindu
entste
aus n
die Is
theor
entste
trisch
Chlor
aus T
 C_6H_5
benz
1354)

schluss directen Sonnenlichtes oder bei Jodgegenwart nur in den *Benzolkern*, beim Einleiten in die Dämpfe des *siedenden* Kohlenwasserstoffes hingegen oder bei directem Sonnenlicht ohne Jodzusatze fast ausschliesslich in die *Seitenkette* (Beilstein; Schramm; s. a. B. 13, 1216).

2. Aus *Sauerstoffverbindungen* (Phenolen, aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid):



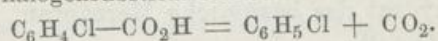
3. Aus den (*Nitro-* oder) primären *Amidoverbindungen*, indem man dieselben zunächst in Diazoverbindungen (s. d.) überführt und diese mit Kupferchlorür resp. -bromür oder Jodkalium kocht (Sandmeyer, B. 17, 1633, 2650; vgl. Gattermann, B. 23, 1218):



Die Bromverbindungen entstehen auch durch Kochen der Diazopbromide (s. d.) mit absolutem Alkohol; nach ähnlicher Reaction die Fluorverbindungen.

3^a. Durch Behandeln der primären *Hydrazine* mit Jod und Jodkalium (B. 20, R. 552).

4. Aus den halogensubstituirten *Säuren* durch Erhitzen mit Kalk:



Monochlor-, brom- und -jodbenzol sind farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten (Siedepunkte s. die Uebersicht).

Dichlor- und -brombenzole existiren als o-, m- und p-Verbindungen. Die p- und in geringerer Menge auch die o-Verbindungen entstehen direct (s. S. 334), die m-Verbindungen erhält man indirect aus m-Dinitrobenzol nach 3. Die Paraverbindungen sind fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig.

Die Bedeutung der Di- und Tribrombenzole für die Benzoltheorie ist S. 330 dargelegt worden. Das durch directe Substitution entstehende **Trichlorbenzol** hat die Constitution 1 : 2 : 4 (asymmetrisch). Es entsteht auch aus dem Benzolhexachlorid: S. 353.

Hexachlor- und -brombenzol entstehen bei durchgreifender Chlorirung (Bromirung) des Benzols, Toluols, Naphtalins etc.; ferner aus Tetrachlor- und -bromkohlenstoff nach S. 338. Fest und destillirbar.

Jodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, ist (indirect) oxydirbar zu **Jodosobenzol**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JO}$, und dies zu **Jodobenzol**, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JO}_2$ (Analogon des Nitrobenzols, S. 354), explodirbaren festen Substanzen (B. 25, 3485; 26, 1354); ein Gemenge beider, mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, liefert

Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2 = J.OH$, eine starke Base, welche dem quaternären Ammonium-, sowie den Sulfoniumbasen, aber auch dem Thalliumhydroxyd ähnliche Eigenschaften besitzt (*V. Meyer, Hartmann*, B. 27, 502, 1597). Das Jod erscheint hier dreiwertig und erweist sich als ein basenbildendes Element.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl , ist eine bei 85° siedende Flüssigkeit.

Monochlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$, und -bromtoluol, $C_6H_4Br(CH_3)$, existiren als Biderivate des Benzols wieder als o-, m- und p-Modificationen.

Durch Chloriren (Bromiren) des Toluols nach S. 350 entstehen die Para- und Ortho-Verbindungen in annähernd gleichen Mengen. Das Meta-Chlortoluol erhält man aus Chlor-p-Toluidin, $C_6H_3.Cl(NH_2)CH_3$ (aus p-Toluidin und Chlor), nach 3. Die Paraverbindungen sind in der Kälte fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig. Durch Oxydation entstehen Halogenbenzoësäuren (s. o.).

Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$ (*Cannizzaro*). Entsteht durch Chloriren kochenden Toluols; analog entsteht Benzylbromid, das durch Jodkalium in Benzyljodid umwandelbar ist. Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die *Halogenwasserstoffester* des *Benzylalkohols*, $C_6H_5-CH_2.OH$, aus welchem sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welchen sie durch längeres Kochen mit viel Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Kochen mit Kaliumacetat liefert den Essigester dieses Alkohols, mit Kaliumsulfhydrat das bezügliche Mercaptan, mit Ammoniak die Aminbasen desselben.

Farblose Flüssigkeiten, schwerer wie Wasser, welche unzerstet sieden und die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs Empfindlichste reizen (wie auch z. B. o-Bromtoluol). Ihre Oxydation führt zu Benzoësäure. — Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl (s. d.), sowie zur Darstellung von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5-CHCl_2$, und Benzotrichlorid, $C_6H_5-CCl_3$, entstehen bei weiterer Chlorirung siedenden Toluols, sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, C_6H_5-CHO , und der Benzoësäure, $C_6H_5-CO_2H$ (resp. Benzoylchlorid, C_6H_5-COCl , s. d.), durch Phosphorpentachlorid. Dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Ueberhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen zurückverwandelt werden und durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergehen. Beziehungen zu Zimmtsäure und Malachitgrün siehe bei diesen.

Chlorbrombenzole, C_6H_4ClBr , Chlorjodbenzole und andere gemischte Derivate existiren in grosser Anzahl. Desgleichen sind

Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, wie β -Bromstyrol, $C_6H_5-CBr=CH_2$, α -Bromstyrol, $C_6H_5-CH=CHBr$.

Auch von *reducirten Benzolkohlenwasserstoffen* sind *Halogen-substitutionsproducte* bekannt; dieselben lassen sich ebenso gut als Halogen- bzw. Halogenwasserstoffadditionsproducte von Benzol etc. auffassen, wengleich sie meist nicht auf diesem Wege zugänglich sind. Z. B.

Bromhexahydrobenzol, Bromhexamethylen, $C_6H_5Br \cdot H_6$, und Jodhexahydrobenzol, schwere Oele, S.-P. 162^o bzw. 180^o, entstehen aus Hexahydrophenol (s. d.) durch Halogenwasserstoff.

p-Dibromhexahydrobenzol, Dibromhexamethylen, $C_6H_4Br_2 \cdot H_6$, wurde aus Chinit (s. d.) erhalten; existirt in zwei cistransisomeren Formen.

Hexachlorhexahydrobenzol, Benzolhexachlorid, $C_6Cl_6 \cdot H_6$, entsteht bei Einwirkung überschüssigen Chlors auf Benzol im Sonnenlicht. Feste, beim Destilliren oder durch Alkalien in Trichlorbenzol und Salzsäure zerfallende Masse; in zwei stereoisomeren Modificationen bekannt.

XIX. Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe; Nitroverbindungen.

Beim Behandeln von Benzolderivaten (nicht nur Kohlenwasserstoffen) mit *concentrirter* Salpetersäure werden dieselben meist leicht unter spontaner Erwärmung gelöst und in Nitroverbindungen verwandelt, welche auf Wasserzusatz ausfallen. Je nach den Bedingungen und der Natur des zu „nitrirenden“ Körpers treten eine oder gleich mehrere Nitrogruppen ein (letzteres z. B. beim Phenol). Häufig wird mit Salpeterschwefelsäure nitriert. Die Nitrogruppe tritt hierbei fast stets *in den Kern*.

Nitroverbindungen entstehen auch aus den entsprechenden Aminen durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd oder durch Ueberführung in die Diazverbindungen und Behandlung der letzteren mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Kupferoxydul (*Sandmeyer*, B. 20, 1494).

Durch Einwirkung *verdünnter* Salpetersäure unter Druck auf Toluol und höhere Benzolhomologe lassen sich hingegen in der *Seitenkette* nitrierte Verbindungen erhalten (s. u. Phenylnitromethan, und B. 28, 1857). Concentrirte Salpetersäure wirkt vereinzelt analog (s. B. 18, 935).

Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbte, unzersetzt destillirende, mit Wasserdämpfen übergende Flüssigkeiten, oder farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Nadeln;