

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

*Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe* bekannt, wie  $\beta$ -Bromstyrol,  $C_6H_5-CBr=CH_2$ ,  $\alpha$ -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<sup>o</sup> bzw. 180<sup>o</sup>, 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, Benzohexachlorid,  $C_6Cl_6 \cdot H_6$ , 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;

## Uebersicht:

$C_6H_5(NO_2)$ Nitrobenzol fl., S.-P. 206 <sup>0</sup>	$C_6H_4(NO_2)_2$ o-, m-, p-Dinitrobenzole fest, Sm.-P. 117, 90 u. 172 <sup>0</sup>	$C_6H_3(NO_2)_3$ s-Trinitrobenzol fest, Sm.-P. 121 <sup>0</sup>
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ o-, m-, p-Nitrotoluol S.-P. 218, 230 u. 234 <sup>0</sup> p-: fest	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylol z. B. 1:3:4 ( $NO_2$ in 4) fl., S.-P. 238 <sup>0</sup>	$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$ etc. Nitromesitylen fest, Sm.-P. 42 <sup>0</sup> , S.-P. 255 <sup>0</sup>
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ Dinitrotoluole	$C_6H_4Cl(NO_2)$ Nitrochlorbenzole	$C_6Br_4(NO_2)_2$ etc. Tetrabromdinitrobenzol

zuweilen sind sie auch intensiv gelb oder roth gefärbt. Viele verpuffen beim Erhitzen. Sie sind schwerer als Wasser und darin unlöslich, hingegen in Alkohol, Aether und Eisessig meist leicht löslich.

In den meisten Nitroverbindungen ist die am Benzolkern befindliche Nitrogruppe, wie bei den Nitromethanen, *sehr fest gebunden* und nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Ferner werden sie wie jene durch *Reduction* in saurer Lösung leicht in die entsprechenden *Amidoverbindungen* (in alkalischer Lösung in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, in neutraler in Hydroxylamine [s. d.] übergeführt.

Hingegen können sie nicht analog Bildungsweise 1. der Nitromethane (S. 110) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Chlorbenzol etc. dargestellt werden, während diese Reaction für die in der Seitenkette nitrirten Verbindungen verwendbar ist.

Elektrolyt. Reduction zu Amidophenolen: B. 26, 1844; 27, 1927.

**Nitrobenzol**,  $C_6H_5(NO_2)$  (*Mitscherlich* 1834). Entsteht (unter Erwärmen) beim allmählichen Eintragen von Benzol in rauchende Salpetersäure oder beim Mischen desselben mit der berechneten Menge Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung. Hellgelbliche, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt (Sm.-P. + 3<sup>0</sup>) und in sehr verdünnter wässriger Lösung süßen Geschmack besitzt. Giftig.

**Dinitrobenzole**,  $C_6H_4(NO_2)_2$ . Entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; dabei, wie in allen analogen Fällen, treten die beiden Nitrogruppen zu einander in die *Meta*-Stellung (nebenher entsteht nur wenig o- und p-Verbindung), und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitrobenzol in langen, farblosen Prismen oder Nadeln.

Die o-Verbindung bildet Tafeln, die p-Verbindung Nadeln (beide farblos); sie werden indirect aus den betr. Dinitranilinen durch Eliminirung von  $\text{NH}_2$  dargestellt.

Durch Reduction entstehen zunächst die drei Nitraniline, dann die Phenylendiamine (S. 368 und 373).

Das o-Dinitrobenzol vermag eine Nitrogruppe beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid auszutauschen unter Bildung von o-Nitrophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})$ , resp. o-Nitranilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ . Die Meta-Verbindung ist durch Ferricyankalium oxydirbar zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinitrophenol.

**Nitrotoluole**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)$ . Durch Nitrirung des Toluols entstehen *Para*- und *Ortho*- (kaum *Meta*-) Nitrotoluol. Ersteres ist fest (grosse Prismen), letzteres flüssig; sie werden zur Farbenfabrikation, letzteres auch als Parfümeriemittel verwendet (Mirbanöl). Das *Metanitrotoluol* ist indirect zugänglich [aus m-Nitro-p-Toluidin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , durch die *Griess*'sche Reaction, s. d.].

**Phenylnitromethan**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  (isomer Nitrotoluol) entsteht durch Behandlung von Toluol mit verdünnter Salpetersäure (Spec. Gew. 1,12) unter Druck (B. 28, 1857), sowie aus Benzylchlorid mit Silbernitrat. Gelbe, schwach riechende, zu Benzylamin reducirebare Flüssigkeit (auch fest, B. 29, 699).

Bei weiterer Nitrirung des Toluols entstehen:

**Dinitrotoluole**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2$ , von der Constitution  $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$  und  $1 : 2 : 6$ , die wieder die Nitrogruppen in m-Stellung zu einander enthalten (Constitution siehe S. 331).

Die meisten dieser Nitroverbindungen sind wegen der Ueberführbarkeit in Aminbasen von technischer Wichtigkeit.

**Trinitrotertiärbutyltoluol**,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)_3](\text{NO}_2)_3$ , findet als „*künstlicher Moschus*“ Verwendung.

**Chlor- und Bromnitrobenzole.**

Beim Nitriren von Chlor- (Brom-) -benzol entstehen *Para*- und in geringerer Menge *Ortho*-chlor-(brom-)nitrobenzole. Die Metaverbindungen sind indirect zugänglich, indem man in m-Nitranilin eine Amidogruppe gegen Halogen austauscht. Die Paraderivate haben einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, die Metaverbindungen meist einen höheren als die *Ortho*-Derivate, eine Gesetzmässigkeit, welche sich vielfach in anderen Fällen wiederholt. Auch sind die *Para*-derivate meist schwerer in Alkohol löslich. Die *Ortho*- und *Para*-Verbindungen tauschen beim Kochen mit Kali das Halogen gegen Hydroxyl aus, desgleichen beim Erhitzen mit Ammoniak gegen Amid (nicht aber die Metaverbindungen).

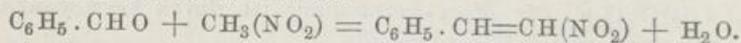
Im **Trinitrochlorbenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ , ist das Chloratom durch den acidificirenden Einfluss der Nitrogruppen so leicht beweglich

geworden, dass die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhält; daher der Name Pikrylchlorid (Chlorid der Pikrinsäure). S. S. 334.

**Nitroxylol, -mesitylen, -pseudocumol** etc. (siehe Tabelle) existiren z. Th. in vielen isomeren Modificationen.

*o*-, *m*- und *p*-**Nitrostyrol**,  $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$ , sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

$\alpha$ -**Nitrostyrol**,  $C_6H_5CH=CH(NO_2)$ , welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, da es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittelst Chlorzink darstellbar ist:



*o*-**Nitrophenylacetylen**,  $C_6H_4(NO_2)-C \equiv CH$ , entsteht durch Kochen der *o*-Nitrophenylpropionsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

#### Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, ist das

**Nitrosobenzol**,  $C_6H_5(NO)$ , welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, NO . Cl, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl, sowie aus Diazobenzolsalzen (S. 378) und aus Phenylhydroxylamin (s. d.) durch Oxydation, somit indirect aus Nitrobenzol entsteht. Farblose Tafeln, Sm.-P. 68°. Giebt grüne Lösungen und besitzt einen intensiven, dem der Cyansäure ähnlichen Geruch. Mit Anilin liefert es Azobenzol.

#### XX. Amido-(Amino-)Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Uebersicht siehe auf nebenstehender Seite.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefasst werden: 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amido-(Amino-)gruppe ersetzt ist („*Amidobenzol*“, „*Aminobenzol*“), oder 2. als Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe  $C_6H_5$  ausgetauscht ist („*Phenylamin*“). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl *Monamine* als *Diamine*, *Triamine* etc. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von *secundären* oder *tertiären* Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradicalen in die obigen *Monamine*, *Diamine* etc. können *secundäre* und *tertiäre* Amine, und selbst *quaternäre* Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann  $NH_2$  etc. eintreten.