

375. Adolf Baeyer: Ueber die Constitution des Benzols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Die theoretischen Speculationen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Acetylenverbindungen veröffentlicht habe ¹⁾, erfordern zu ihrer Weiterführung vor Allem die Feststellung der Constitution des Benzols, weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner grossen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt. Diese Erwägung hat mich veranlasst, die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Acetylenverbindungen zunächst liegen zu lassen und dafür die Erforschung der Constitution des Benzols in Angriff zu nehmen.

Was die Lösung derartiger Probleme betrifft, so neigen viele Chemiker der Ansicht zu, dass sie nicht auf dem gewöhnlichen Wege chemischer Forschung, sondern nur durch physikalische Hilfsmittel gelingen könne. Ich kann mich indessen bei dem jetzigen, noch so wenig ausgebildeten, Zustande der Molecularphysik dieser Meinung nicht anschliessen. Die chemischen Methoden zur Bestimmung der Atomverkettung übertreffen alle physikalischen derart an Sicherheit, dass es mir als eine Pflicht des Chemikers erscheint, die Beantwortung solcher Fragen nicht dem Physiker zu überlassen, sondern selbst Hand anzulegen, auch wenn die Arbeit eine mühevollere ist.

Die Fortschritte, welche die Lehre vom Benzol seit der Aufstellung der Kekulé'schen Theorie gemacht hat, beschränken sich im Wesentlichen auf eine Fortsetzung der von diesem Forscher begonnenen Discussion derstellungsfragen. Trotz zahlloser Untersuchungen hat diese Methode zu keinem bestimmten Resultat geführt und lässt, wie bekannt, die Auswahl zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln. Noch weniger hat die von Kekulé und anderen Chemikern ausgeführte Untersuchung von Sprengungsstücken des Benzols, wie z. B. der Carboxytartronsäure, zur Lösung des Problems beigetragen, da die Constitution dieser Producte mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang zu bringen ist.

Nach diesen Misserfolgen bleibt nur ein Weg für die Experimentaluntersuchung übrig, nämlich das Studium der Additionsproducte des Benzols. Das Benzol geht im freien und im verbundenen Zustande durch Reduction oder Anlagerung von Halogenatomen in den Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 674 und 2269.

wasserstoff C_6H_{12} oder in Derivate desselben über. Kann man nun nachweisen, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist, und ferner feststellen, mit welchen Kohlenstoffatomen sich die drei zum Benzol hinzutretenden Wasserstoffatompaaire successive vereinigen, so ist dadurch die Constitution des Benzols gegeben, da kein Zweifel darüber bestehen kann, dass die addirten Atome an diejenigen Kohlenstoffaffinitäten treten, welche durch die Addition gesprengt werden.

Die gesammte Untersuchung zerfällt in folgende Abschnitte:

- I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.
- II. Ortho-, Meta- und Para-Substitutionsproducte des Benzols liefern bei der Reduction Derivate, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 des Hexamethylens enthalten.
- III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.
- IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen im Benzol.

Die den drei ersten Abschnitten zu Grunde liegenden Experimentaluntersuchungen sind schon veröffentlicht, nämlich in den drei Abhandlungen ¹⁾: »Ueber die Synthese des Acetessigesters und des Phloroglucins«, »Ueber das Trioxim des Phloroglucins« und »Ueber den Succinylobernsteinsäureäther«. Wenn ich in denselben den Zweck und den inneren Zusammenhang meiner Versuche nicht angedeutet habe, so geschah es, um die theoretischen Folgerungen bei einer späteren Gelegenheit besser zusammenfassen zu können. Ich bedauere, dass Ladenburg ²⁾ dadurch veranlasst worden ist, aus den Resultaten Schlüsse zu ziehen, welche nach der weiter unten folgenden Auseinandersetzung nicht haltbar sind.

Der vierte Abschnitt enthält endlich die neu angestellten Versuche, welche übrigens noch nicht abgeschlossen sind.

I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.

Die Identität des Reductionsproductes des Benzols mit dem aus sechs Methylengruppen gebildeten Ringe — dem Hexamethylen — konnte zur Zeit der ausschliesslichen Herrschaft der Kekulé'schen Benzolformel als selbstverständlich nicht in Frage kommen. Nach der Aufstellung der Prismenformel verhielt sich die Sache indessen nicht mehr so einfach, da diese die Constitution von vier verschiedenen Hexahydrobenzolen gestattet, nämlich Hexamethylen, Methylpentamethylen, Dimethyltetramethylen und Trimethyltrimethylen.

Es lässt sich nun zunächst für einige Fälle direct beweisen, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist. Der Suc-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454; XIX, 159, 428.

²⁾ Diese Berichte XIX, 971.

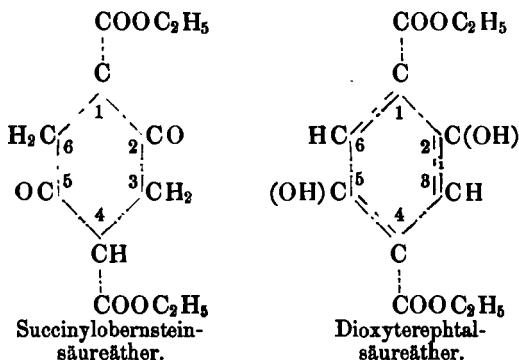
cinylobernsteinsäureäther ist mit voller Sicherheit als ein Derivat des Hexamethylens erkannt. Dioxyterephthalsäureäther geht durch Reduction in Succinylobernsteinsäureäther über, folglich verwandelt sich das Benzol bei dieser Reaction in Hexamethylen.

Gegen die Verallgemeinerung dieses Satzes für alle Benzolderivate ist vom Standpunkte der Prismenformel der Einwand möglich, dass das Benzol bald in der einen, bald in der anderen Weise reducirt werden könnte. Da indessen weiter unten gezeigt werden wird, dass diese Formel auf Grund des Verhaltens des Succinylobernsteinsäureäthers — also unabhängig von der Frage, ob es verschiedene Hexahydroverbindungen giebt — unzulässig ist, so kann die Identität des Hexahydrobenzols mit Hexamethylen ganz allgemein als festgestellt angesehen werden.

II. Ortho-, Meta-, Para-Substitutionsproducte des Benzols liefern bei der Reduction Derivate des Hexamethylens, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 enthalten.

Dieser Satz, welcher sich auch so ausdrücken lässt, dass die Kohlenstoffatome des Benzols bei der Reduction zu Hexahydrobenzol dieselben Stellungen beibehalten, welche sie im Kekulé'schen Benzol einnehmen, lässt sich leicht durch Bildung und Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Phloroglucintricarbonsäureäthers beweisen.

Zunächst ist durch die Untersuchungen von Herrmann¹⁾, Geuther und seinen Schülern²⁾, Ebert³⁾ und mir festgestellt worden, dass dem Succinylobernsteinsäureäther und dem davon sich ableitenden Dioxyterephthalsäureäther unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel folgende Formeln zukommen:



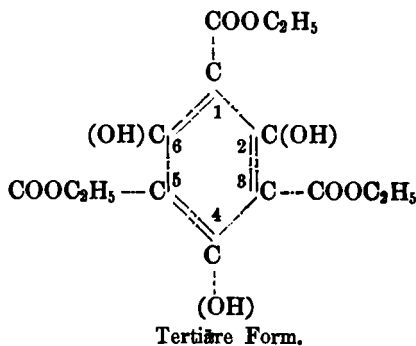
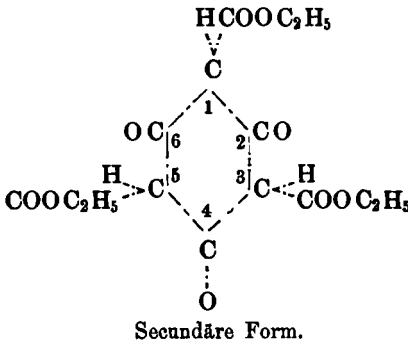
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 306.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 71 u. 119.

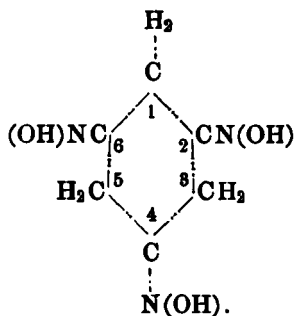
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

Ein Blick auf diese Formeln genügt, um sich zu überzeugen, dass bei dem Uebergange von Dioxyterephthalsäureäther in Succinylbernsteinsäureäther zwei Parastellungen erhalten bleiben, nämlich die der Carbäthoxyle und die der Ketonsauerstoffatome resp. Hydroxyle. Ob dagegen das in der Orthostellung zum Carbäthoxyl (1) befindliche Hydroxyl (2) seinen Platz behält, oder in die Stellung (5) rückt, bleibt zweifelhaft, d. h. ob die Orthostellung erhalten bleibt, oder ob sie in die Metastellung übergeht.

Andererseits lässt sich aber durch die Bildung des Phloroglucin-tricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther beweisen, dass die Metastellung beim Uebergang vom secundären Ringe in den tertiären nicht in die Ortho- oder Parastellung verwandelt wird, da aus der Synthese die 1, 3 Stellung der Sauerstoffatome im secundären Ringe und aus dem sonstigen Verhalten des Phloroglucins die Metastellung der Hydroxyle hervorgeht.



Der Einwand, dass die Existenz der secundären Form nicht nachgewiesen ist, wird beseitigt durch die Bildung des Trioxims des Phloroglucins, welches keine andere Formel haben kann als:

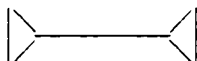


Da hierdurch endlich die Erhaltung der Metastellung bewiesen wird, so folgt als selbstverständlich, dass dies auch für die Orthostellung der Fall ist.

III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.

Der in dem zweiten Abschnitt enthaltene Satz, den ich den »zweiten Satz« nennen will, wird den meisten, an die Kekulé'sche Formel gewöhnten Lesern als selbstverständlich erscheinen. Dem ist aber nicht so, da durch denselben eine von den bisher für möglich gehaltenen Benzolformeln beseitigt wird, nämlich die Prismenformel.

Das Prisma besteht aus 2 Dreiecken, welche durch die drei, den Parabindungen entsprechenden Kanten, die »Parakanten«, zusammen gehalten werden. Will man nun aus dem Prisma ein Hexamethylen herstellen, so muss man eine Parakante und 2 Dreieckskanten sprengen. Versucht man 2 Parakanten zu öffnen, so erhält man ein Ditrimeethylen:



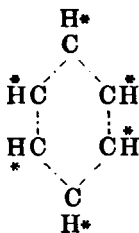
aus dem durch weitere Reduction das Hexamethylen nicht gebildet werden kann.

Wenn ferner zwei Substituenten, welche im Prisma in der Parastellung stehen, auch im Hexamethylen die Stellung 1.4 einnehmen sollen, so muss die entsprechende Parakante gesprengt werden, wie ein Blick auf das Prismamodell zeigt. Da nun bei der Reduction des Dioxyterephtalsäureäthers zu Succinylobernsteinsäureäther zwei Parastellungen, nämlich die der Hydroxyle und die der Carbäthoxyle, erhalten bleiben, so müssten zwei Parakanten des Prismas gesprengt werden, was nicht möglich ist. Die Prismenformel ist demnach unhaltbar.

Für die nach Beseitigung des Prismas noch möglichen Formeln des Benzols erhält man den allgemeinsten Ausdruck, wenn man sich

vorstellt, dass jedes Methylen des Hexamethylens ein Wasserstoffatom verliert, während zugleich die dadurch freiwerdenden sechs Affinitäten der sechs Kohlenstoffatome entweder frei bleiben oder sich zu je zwei in verschiedenen Stellungen sättigen. Da bei der Reduction des Benzols 3 Bindungen gesprengt werden und 6 erhalten bleiben, so kann man die Formel desselben für alle Fälle so construiren, dass die 6 Kohlenstoffatome durch die 6 bleibenden Bindungen zu einem Ringe zusammengehalten werden, während die 3 sprengbaren Bindungen beliebig vertheilt werden können. Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerke ich, dass die sprengbaren Bindungen nicht nothwendigerweise schwächer sein müssen, da es z. B. bei der doppelten Bindung, wie sie im Kekulé'schen Benzol vorkommt, nicht festgestellt ist, ob sie aus zwei schwächeren Bindungen von gleicher Stärke besteht, oder aus einer starken und einer schwachen.

Die hieraus sich ableitende Formel des Benzols ist folgende:



in der die Sterne die freien oder paarweise gebundenen und im letzteren Falle auflösbaren Affinitäten bedeuten.

Die Art und Weise der Bindung dieser sechs Affinitäten lässt sich nun feststellen, wenn es gelingt, 2, 4, 6 Atome oder Gruppen damit zu verbinden und dann die Stellung dieser Substituenten des Di-, Tetra- und Hexahydrobenzols entweder in dem daraus regenerirten Benzol oder im Hexahydrobenzol nachzuweisen, was nach Satz II gleichbedeutend ist.

Bei freien Affinitäten würde kaum auf eine Regelmässigkeit bei der Addition zu rechnen sein. Bei der Kekulé'schen Formel müssten die addirten Elemente an benachbarte, bei der von Claus¹⁾ bevorzugten an gegenüberliegende, bei der Dewar'schen²⁾ einmal an gegenüberliegende und zweimal an benachbarte Kohlenstoffatome treten.

Gegen die beiden zuletzt genannten Formeln hat man eingewendet, dass die erstere drei Orthostellungen ergebe und die letztere zwei Monosubstitutionsproducte. Lässt man diesen Einwand gelten, so wäre

¹⁾ Theoret. Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg, 1867, S. 207.

²⁾ R. Meyer, Lehrbuch der organ. Chemie, S. 86.

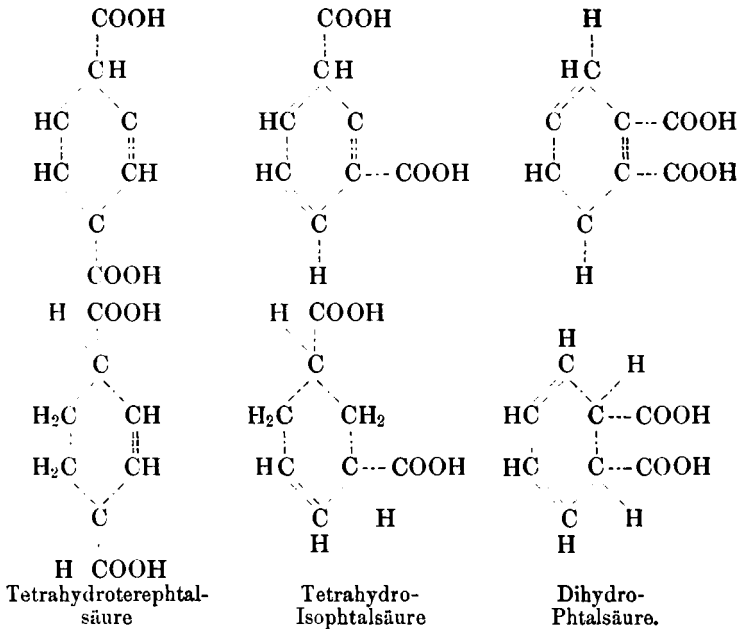
damit die Richtigkeit der Kekulé'schen Formel bewiesen, da die Hypothese der Existenz freier Affinitäten in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Da aber in neuerer Zeit viele Stimmen zu Gunsten der Dewar'schen Formel laut geworden sind und man andererseits die Bedenken gegen die Claus'sche Formel durch die Annahme beseitigen kann, dass die sprengbaren Bindungen in ihrem Einflusse auf die Natur der Stellung gegen die nicht sprengbaren zurücktreten, so habe ich es für nöthig gehalten, die Stellung der sprengbaren Bindungen zum Gegenstande einer Experimentaluntersuchung zu machen, deren erster Theil in dem folgenden Abschnitte enthalten ist.

IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen des Benzols. Erster Theil.

Die Tetrahydrophthalsäure, welche ich vor längerer Zeit¹⁾ beschrieben habe, geht durch Addition von zwei Bromatomen und Austausch derselben gegen Hydroxyl in eine Art von Weinsäure, die Tartrohydrophthalsäure, über. Könnte man die Stellung der beiden Hydroxyle in der Letzteren ermitteln, so würde dadurch auch die Situation der entsprechenden sprengbaren Bindung in der Tetrahydrophthalsäure gegeben sein. Mangel an Material, sowie die Erwägung, dass die durch Destillation der Hexahydropyromellithsäure erhaltene Tetrahydrophthalsäure möglicherweise nicht mit einem Reductionsproduct der Phtalsäure identisch sein könnte, hielten mich damals von der weiteren Verfolgung dieses Gedankens ab. Bei der Wiederaufnahme desselben ging ich von den leichter zugänglichen Reductionsproducten der Dicarbonsäuren des Benzols aus. Es stellte sich heraus, dass Tere- und Isophthalsäure zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme von Natriumamalgam reducirt und dabei gleich in die Tetrahydrophthalsäuren übergeführt werden. Die Phtalsäure, welche nach Graebe und Born von Natriumamalgam in der Kälte in etwa 14 Tagen zu Dihydrophthalsäure reducirt wird, erleidet diese Veränderung in der Hitze schon nach wenigen Stunden, nimmt dann aber nicht mehr Wasserstoff auf.

Diese bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen der Phtalsäure einerseits und der Tere- und Isophthalsäure andererseits lässt sich erklären, wenn man, unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel, von der Annahme ausgeht, dass nur diejenigen doppelten Bindungen reducirt werden, welche Kohlenstoffatomen angehören, die mit einem Carboxyl in Verbindung stehen.

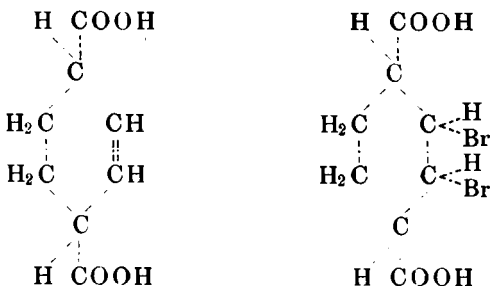
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 166, 346.

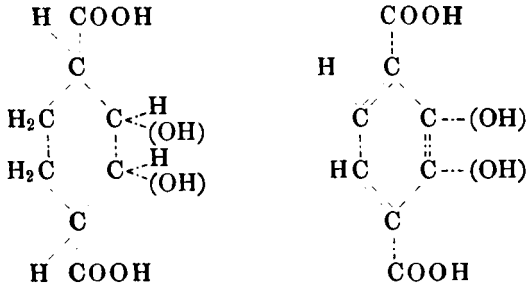


Eine zweite, höchst bemerkenswerthe Thatsache ist die, dass die theilweise reducirten Säuren sich gegen Brom wie gewöhnliche ungesättigte Säuren verhalten. So nimmt Dihydrophthalsäure und Tetrahydroterephthalsäure unter denselben Bedingungen zwei Atome Brom auf, wie die Zimmtsäure, so findet die Addition von zwei Atomen Brom zu den Aethern dieser Säuren ebenso momentan statt, wie dies beim Zimmtsäureäther und Fumarsäureäther der Fall ist.

Könnte man die Stellung der addirten Bromatome bestimmen, so würde dadurch die Situation der sprengbaren Bindungen, und folglich auch die Constitution des Benzols gegeben sein. Dies ist nun in der That möglich, da die weiter unten beschriebene, von dem Dibromid der Tetrahydroterephthalsäure abgeleitete Oxyssäure bei der Behandlung mit Brom ein Product liefert, welches mit Tetrabrombrenzcatechin identisch ist.

Folgende Formeln geben ein Bild von der Vorstellung, welche ich mir von dem Verlauf dieser Reaction mache:





Tetrahydroterephthalsäure.

Mohs giebt an, dass er durch Behandlung von Terephtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte eine Dihydroterephthalsäure erhalten habe, welche beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung reducirend wirkt. Diese Beobachtung ist nicht richtig. Lässt man Terephtalsäure mit wenig Wasser und Natriumamalgam in der Kälte stehen, so wird dieselbe nicht reducirt. Es ist daher anzunehmen, das Mohs eine unreine Säure in der Hand gehabt hat, womit auch übereinstimmt, dass die Hydroterephthalsäuren nicht reducirend auf Silberlösung einwirken. Dagegen gelingt die Reduction der Terephtalsäure leicht in der Wärme.

Kocht man 5 g Terephtalsäure, in möglichst wenig Natronlauge gelöst, unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam — es ist im Ganzen für diese Menge 1 Pfd. 4proc. Amalgam nöthig — in einem kleinen mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben 20 Stunden lang, so ist die ganze Menge der Säure in Tetrahydroterephthalsäure verwandelt. Ein Zwischenproduct konnte nicht beobachtet werden; ebenso gelingt es nicht, durch längeres Kochen die Reduction weiter zu treiben. Salzsäure und Zinkstaub wirken in derselben Weise, nur viel langsamer. Zur Reinigung der Säure wird die alkalische Flüssigkeit neutralisirt, von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt, angesäuert und die abgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrySTALLISIRT.

Die Tetrahydroterephthalsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 120 Theilen kochendem und scheidet sich beim Abkühlen in baumförmig angeordneten, kleinen Prismen fast vollständig ab. Sie ist dadurch leicht von der in kochendem Wasser nur spurenweise löslichen Terephtalsäure zu unterscheiden. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimirt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden	
C ₈	96	56.47	56.2	56.3 pCt.
H ₁₀	10	5.88	5.7	5.9 »
O ₄	64	37.64	—	— »

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht schwärzt.

Tetrahydroterephthalsäuredimethyläther.

Denselben erhält man entweder durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl oder durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure als ein fenchelartig riechendes Oel, welches bald zu sehr grossen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Aus Aether krystallisirt derselbe in zolllangen Nadeln. Die ätherische Lösung giebt, mit Natriumalkoholat versetzt, einen rosenrothen, sehr vergänglichen Niederschlag, ähnlich wie der Succinylbernsteinsäureäther. Die Lösungen des Aethers fluoresciren blau.

Resultat der Analyse:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₀	120	60.6	60.7 pCt.
H ₁₄	14	7.0	7.0 »
O ₄	64	32.3	— »

Hexahydroterephthalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde die Tetrahydroterephthalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 6 Stunden lang auf etwa 240° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in Soda gelöst, wieder ausgefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich beim Erkalten in kleinen Prismen abscheidet. Die Säure ist auffallender Weise in Wasser weniger löslich als die Tetrahydroterephthalsäure, von der sie sich leicht durch ihre Beständigkeit gegen alkalische Permanganatlösung unterscheiden lässt, da die Tetrahydroterephthalsäure durch dieses Reagens schon in der Kälte sofort in Oxalsäure verwandelt wird. Die Hexahydroterephthalsäure schmilzt bei etwa 295° und sublimirt.

Der Dimethyläther sieht ebenso aus wie jener der Tetrahydroterephthalsäure, schmilzt aber erst bei 58° und fluorescirt nicht in ätherischer oder alkoholischer Lösung.

Die Analyse der Hexahydroterephthalsäure gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	55.8	55.9 pCt.
H ₁₂	12	6.9	6.8 »
O ₄	64	37.2	— »

Tetrahydroisophthalsäure.

Die Isophthalsäure lässt sich bedeutend schwerer reduciren als die Terephthalsäure, auch ist die Ausbeute sehr viel geringer, was wahrscheinlich einer Reduction der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist.

Nach 2—3tägigem Kochen von 2 g der Säure mit Natriumamalgam in der oben beschriebenen Weise ist die Reduction vollendet. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich. Sie schmilzt bei 199°.

Analyse der Säure:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	56.47	56.3 pCt.
H ₁₀	10	5.88	6.0 »
O ₄	64	37.64	— »

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der bei der Analyse 56.1 pCt. Silber ergab, berechnet 56.2 pCt. Silber.

Der Dimethyläther ist ein Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Dihydrophthalsäure.

Graebe und Born¹⁾ geben an, dass die Hydrophthalsäure nicht weiter reducirbar ist und sich beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Hitze und in saurer Lösung in eine harzige Masse verwandelt. Ich kann dieses Resultat nur bestätigen, da selbst bei 4tägigem Kochen der Hydrophthalsäurelösung mit Natriumamalgam keine Veränderung der Säure zu bemerken war. Die Angabe derselben Autoren²⁾, dass man bei der Reduction der Phthalsäure wegen eintretender Verharzung nicht erhitzen darf, ist dagegen unrichtig, da sich die Phthalsäure am besten nach der oben beschriebenen Methode, durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser, schon in einem Tage quantitativ ohne Auftreten von Nebenproducten reduciren lässt.

Einwirkung von Brom auf die reducirten Benzoldicarbonensäuren.

Dibromhexahydroterephthalsäure. Die Tetrahydroterephthalsäure nimmt in der Kälte langsam Brom auf, wird aber nicht vollständig in das Dibromid verwandelt, was offenbar eine mechanische Ursache hat, da die Bromirung in ätherischer Lösung quantitativ verläuft.

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 10 g gefällte und getrocknete Tetrahydroterephthalsäure mit 100 g einer etwa 5proc. ätherischen Bromlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Abgiessen des Aethers wurde die Operation so oft wiederholt, bis die Säure nahezu gelöst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 345.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 142, 334.

war. Die vereinigten ätherischen Lösungen, deren Gewicht etwa 500 g betrug, wurden mit schwefliger Säure entfärbt und mit Soda ausgezogen. Hieraus fällt dann Salzsäure die Substanz in Form von würfelförmigen Krystallkörnern. Die Säure enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches beim Erwärmen wegen gleichzeitiger Zersetzung der Substanz nicht auszutreiben ist.

Analyse von $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	27.5	27.7	— pCt.
H_{12}	12	3.4	3.7	— „
Br_2	160	45.9	45.8	45.6 „

Dibromhexahydroterephthalsäuredimethyläther.

Bringt man Brom in der berechneten Menge mit dem Methyläther der Tetrahydroterephthalsäure zusammen, so vereinigen sich dieselben unter starker Erwärmung sofort. Die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu sehr grossen Prismen, welche mit schwefliger Säure gewaschen und zur Entfernung geringer Spuren einer öligen Substanz auf einem Thonteller getrocknet wurden. Der Aether schmilzt bei 73° und krystallisirt aus Aether in sehr grossen Prismen.

Analyse von $C_{10}H_{14}O_4Br_2$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{10}	120	33.5	33.6	— pCt.
H_{14}	14	3.9	3.9	— „
Br_2	160	44.6	—	44.2 „

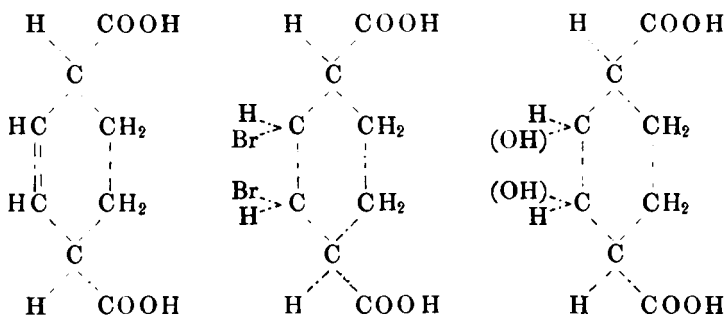
Ebenso wie die Bedingungen, unter welchen sich das Brom mit der Tetrahydroterephthalsäure verbindet, ganz ähnliche sind wie bei der Fumarsäure und der Zimmtsäure, so entspricht auch die Festigkeit der Bindung des Broms in der Dibromhexahydroterephthalsäure und ihrem Aether der des Halogens in der Dibrombernsteinsäure, dem Zimmtsäuredibromid und ihren Aethern. In Wasser ist die Dibromhexahydroterephthalsäure ungefähr ebenso leicht löslich wie die Tetrahydroterephthalsäure; beim kurzen Kochen damit wird sie nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Natronlauge werden dagegen 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung einer Säure, welche der Terephthalsäure sehr ähnlich sieht und bei der Analyse die Zusammensetzung einer Dihydroterephthalsäure zeigte:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57.14	56.8 pCt.
H_8	8	4.76	5.0 „
O_4	64	38.21	— „

Ob dieser Körper eine einheitliche Substanz ist, habe ich noch nicht mit völliger Sicherheit feststellen können, da der Methyläther desselben nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Um die Stellung der Bromatome zu bestimmen, wurde der Aether und die Säure mit weingeistiger Cyankaliumlösung erhitzt. In beiden Fällen wurde Tetrahydroterephthalsäure resp. deren Aether zurückgebildet, nur verläuft die Reaction bei Anwendung des Aethers bei höherer Temperatur als der des Wasserbades. Bessere Resultate wurden bei der Behandlung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Trägt man nämlich dieses in der berechneten Menge, um Bromsilber zu bilden, in die heisse, wässrige Lösung der Dibromhexahydroterephthalsäure ein, so scheidet sich die Gesamtmenge des Broms sofort als Bromsilber aus. Die farblose Flüssigkeit liefert, nach Entfernung des etwa vorhandenen gelösten Silbers mittelst Salzsäure, beim Eindampfen einen Syrup, der von einer geringen Menge ausgeschiedener, schwer löslicher Krystalle abfiltrirt wurde. Leider konnte weder die Säure noch ein Salz bisher krystallisirt dargestellt werden. Indessen ist es nach der Entstehung und der leichten Löslichkeit derselben in Wasser sehr wahrscheinlich, dass sie eine Dioxylhexahydroterephthalsäure ist.

Wenn die Kekulé'sche Formel richtig ist, so müssen die beiden Bromatome und somit auch die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung stehen, wie man aus folgenden Formeln ersieht:



Um dieses nachzuweisen würde es genügen, die Dioxysäure in Brenzcatechin oder ein Derivat desselben zu verwandeln. In der That wurde durch Behandlung der Säure mit Brom eine Substanz erhalten, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv blau färbte, und die sich als Tetrabrombrenzcatechin erwies.

Wenn diese Versuche bisher auch noch zu keinem Abschluss gelangt sind, so wird doch durch sie bewiesen, dass im Benzol wenigstens eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Dibromtetrahydrophthalsäure.

Graebe und Born¹⁾ geben an, dass beim Eintropfen von Brom in eine wässrige Lösung von Hydrophthalsäure die Farbe des Broms verschwindet. Sie beobachteten ferner, dass beim Erwärmen der Flüssigkeit Kohlensäure entweicht unter Bildung von Benzoësäure und Phtalsäure.

Trockene Hydrophthalsäure verbindet sich, wie ich beobachtet habe, sehr leicht mit zwei Atomen Brom unter Bildung der Dibromtetrahydrophthalsäure. Zur Darstellung derselben lässt man auf die Säure, welche in Portionen von $\frac{1}{2}$ g auf Uhrgläsern vertheilt ist, etwa 12 Stunden Bromdampf einwirken. Das zerflossene Product wurde nach dem Abdunsten des Broms in Soda gelöst, die Lösung nach dem Filtriren angesäuert, wobei sich die neue Säure in Form von Oeltropfen abscheidet. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben erhält man die Substanz als farblosen Syrup, der im Vacuum zum grössten Theil zu gut ausgebildeten Rhomboëdern erstarrt.

Die Analyse der halbfesten Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C ₈	96	29.2	29.2	— pCt.
H ₈	8	2.4	2.7	— »
O ₄	64	19.5	—	— »
Br ₂	160	48.9	—	48.8 »

Die Untersuchung dieser Substanz ist noch im Gange; ebenso die der Dibromhexahydroisophthalsäure.

Die weitere Fortsetzung dieser Untersuchung wird hoffentlich die in dem theoretischen Theil angeregten Fragen zu einer endgültigen Entscheidung bringen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

¹⁾ l. c. S. 342.