

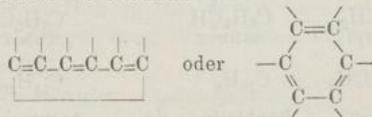
A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Oelen und Harzen gewonnen wurden, und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf der von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Benzoltheorie, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt (vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 2, 493; A. 137, 129):

1) „Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol C_6H_6 darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die sog. Seitengruppen), weisen alle, im Unterschiede zu den Methanderivaten, den specif. Benzolcharakter auf und sind als *Derivate des Benzols* zu bezeichnen.“

2) „Das Benzol besitzt eine *symmetrische* Constitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem H Atom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C oder H Atomen lassen sich (ähnlich wie bei den Polymethylderivaten) nicht nachweisen und sind daher Isomerien unter Derivaten nur bei zwei oder mehreren Seitengruppen möglich“ (s. S. 15).

3) „Die Structur des Benzolkerns ist (bei Annahme der gleichen ein- und zweierthigen Bindungsweise wie in den Methanderivaten) eine derartige, dass die 6 C Atome oder CH Gruppen sich abwechselnd ein- und zweierthig miteinander binden, so dass eine geschlossene ringförmige Kette von 6 Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:



das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C Atome ist im Benzol C_6H_6 an ein H Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden.“

Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols.

Die Abkömmlinge des Benzols kann man durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols ebenso von dem Benzol ableiten wie

die Fettsubstanzen von dem Methan. Die Benzolabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten kann man aus dem Benzol aufbauen und durch Abspaltung oder Abbau der sog. Seitenketten wieder in Benzol zurückverwandeln. Die Beständigkeit des Benzolkerns zeichnet die Benzolderivate vor den Methanderivaten aus; so hält die Oxydationswirkung am Benzolkern im Allgemeinen an, und ebenso die Reduction, welche schliesslich meist zu Cyclohexanabkömmlingen oder Hexahydrobenzolderivaten führt, ohne dass der Benzolring gespalten wird. Die Reduction verknüpft daher die Benzolderivate mit den Cyclohexanderivaten (S. 2).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzolderivate sind häufig ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, was die experimentelle Arbeit wesentlich erleichtert.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die *Halogene* und die Gruppen *Nitro* NO_2 und *Sulfo* SO_3H ersetzt werden:

Chlorbenzol . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3 \dots \text{C}_6\text{Cl}_6$
Nitrobenzol . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$
Benzolsulfosäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_3$

Je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidverbindungen:

Amidobenzol (Anilin)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$
----------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------

Als Zwischenproducte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperklassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (I, 170, 360 u. a.).

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

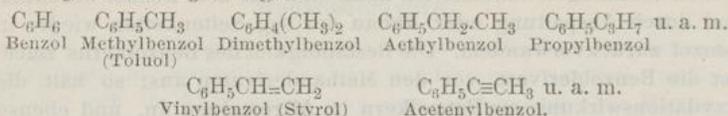
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$
Phenol (Carbolsäure)	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe C.OH an drei C Affinitäten gebunden (I. 113) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

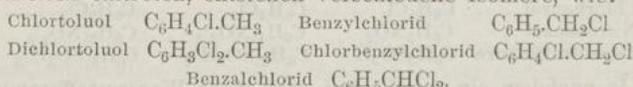
Der Benzolrest schwächt die basischen Eigenschaften der Amidgruppe und verleiht dem Phenolhydroxyl saure Eigenschaften, er besitzt einen *negativeren* Charakter als die Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Durch Eintritt von einwerthigen Paraffin-, Olefin- und Acetylen-

resten leiten sich die sog. homologen Benzolkohlenwasserstoffe ab, gesättigte und ungesättigte:

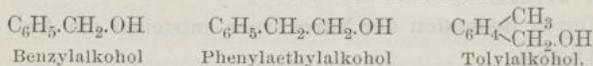


In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die spezifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen NO_2 und SO_3H ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen NO_2 und SO_3H substituirt werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, entstehen verschiedene Isomere, wie:

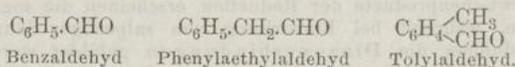


Die in Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die Halogenatome in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

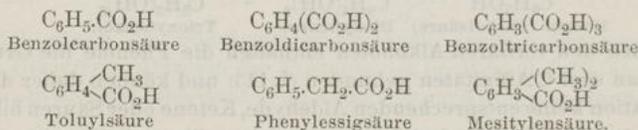
Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:



von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:



Die Säuren, in denen $COOH$ mit dem Benzolkern verbunden ist, können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:



In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen NO_2 , SO_3H , OH u. a. m. ersetzbar.

Bei dieser Auseinandersetzung hat das Benzol die Grundlage gebildet. Die verschiedenen Benzolabkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten wurden sämmtlich als Benzolsubstitutionsproducte aufgefasst. Es liegt auf der Hand, dass man diese Betrachtungsweise auch umkehren kann. Alsdann erscheinen die Benzolderivate mit einer Seitenkette z. B. als Phenylsubstitutionsproducte der aliphatischen Substanzen, wie dies die folgenden Benennungen zum Ausdruck bringen:

$C_6H_5CH_3$	Phenylmethan	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	Phenyläthylalkohol
$C_6H_5CCl_3$	Phenylchloroform	$C_6H_5CH_2CHO$	Phenyläthylaldehyd
$C_6H_5CH_2OH$	Phenylmethylalkohol	$C_6H_5CH_2COOH$	Phenyllessigsäure
C_6H_5COOH	Phenylameisensäure	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	Phenylpropionsäure.

Isomerie der Benzolderivate ¹⁾.

Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols. Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification erhalten worden; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, *ein* Nitrobenzol, *ein* Amidobenzol, *ein* Toluol, *eine* Benzoësäure u. s. w. Die Verbindungen:

C_6H_5Cl $C_6H_5(NO_2)$ $C_6H_5NH_2$ $C_6H_5CH_3$ $C_6H_5CO_2H$ u. s. w. sind nur je in einer Modification bekannt. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind *gleichwerthig*, wie die vier Wasserstoffatome des Methans (I, 26). Das Benzol besitzt eine *symmetrische Structur*.

Dieser für die Theorie der Benzolderivate wichtige Satz von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols wurde 1874 von Ladenburg streng bewiesen (B. 7, 1684; 8, 1666). 1) Wandelt man Phenol in Brombenzol und dieses mit Natrium und Kohlensäure in Benzoësäure um, so vertritt die Carboxylgruppe der Benzoësäure dasselbe Wasserstoffatom des Benzols, welches das Hydroxyl im Phenol ersetzt. Man kennt ferner drei Monoxybenzoësäuren, von denen die Metaoxybenzoësäure aus Benzoësäure entsteht, die Ortho- und Paraoxybenzoësäure in Benzoësäure umgewandelt werden können (A. 132, 151, 309). Die drei Oxybenzoësäuren — die Bedeutung der Vorsilben: Ortho-, Meta- und Para- wird weiter unten bei den Diderivaten des Benzols (S. 18) auseinandergesetzt — liefern dasselbe Phenol, welches demnach bei Ersatz von vier verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols durch die Hydroxylgruppe entsteht. Folglich sind vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig:

	a	b	c	d	e	f	
C_6 (OH)	H	H	H	H	H	H	→ Phenol
C_6 Br	H	H	H	H	H	H	↓ Brombenzol
C_6 (CO ₂ H)	H	H	H	H	H	H	↓ Benzoësäure ←
C_6 (CO ₂ H)	OH	H	H	H	H	H	↓ Orthooxybenzoësäure
C_6 (CO ₂ H)	H	OH	H	H	H	H	↓ Metaoxybenzoësäure
C_6 (CO ₂ H)	H	H	OH	H	H	H	↓ Paraoxybenzoësäure

2) Zu einem Wasserstoffatom des Benzols sind zwei Wasserstoffatompaaire symmetrisch gelegen, d. h. so, dass der

¹⁾ Theorie der aromatischen Verbindungen v. A. Ladenburg. 1876.

Ersatz jedes der beiden Wasserstoffatome eines Paares durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe zu demselben Körper führt. Für das eine Paar b und f folgt dieser Satz aus der Bildung derselben Orthoamidobenzoë Säure aus zwei verschiedenen Nitrobrombenzoë Säuren, welche durch Nitrirung der Metabrombenzoë Säure erhalten werden (Hübner und Petermann, A. 149, 129; 222, 111; B. 2, 140):

	a	b	c	d	e	f	
C ₆	CO ₂ H	H	Br	H	H	H	— Metabrombenzoë Säure
C ₆	CO ₂ H	NO ₂	Br	H	H	H	→ v-Metabromorthonitrobenzoë Säure ¹⁾
C ₆	CO ₂ H	H	Br	H	H	NO ₂	→ as-Metabromorthonitrobenzoë Säure ¹⁾
C ₆	CO ₂ H	NH ₂	H	H	H	H	↓ Orthoamidobenzoë Säure
C ₆	CO ₂ H	H	H	H	H	NH ₂	↓ Orthoamidobenzoë Säure

Daraus folgt ab = af.

Für das zweite Paar wird der Nachweis durch Darstellung des Metabromtoluols aus zwei Bromverbindungen erbracht (Wroblewsky, A. 192, 213; A. 234, 154), in denen das Brom zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, die also zu dem von der Methylgruppe des Toluols ersetzten Wasserstoffatom symmetrisch liegen: ac = ae:

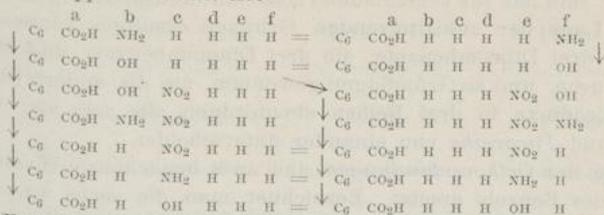
	a	b	c	d	e	f	
C ₆	CH ₃	H	H	NH(COCH ₃)	H	H	
C ₆	CH ₃	H	Br	NH(COCH ₃)	H	H	→ C ₆ / CH ₃ H Br NH(COCH ₃) NO ₂ H ↓
C ₆	CH ₃	H	Br	NH ₂	H	H	C ₆ / CH ₃ H Br H NO ₂ H ↓
C ₆	CH ₃	H	Br	H	H	H	C ₆ / CH ₃ H H H NH ₂ H ↓
C ₆	CO ₂ H	H	Br	H	H	H	C ₆ / CH ₃ H H H Br H ↓

Durch Oxydation geht dieses Bromtoluol in dieselbe Metabrombenzoë Säure über, welche oben als Ausgangskörper zur Bereitung der v- und as-Metabromorthonitrobenzoë Säure diente. Daraus folgt, dass das Brom bei dem letzten Beweis zwei andere Wasserstoffatome ersetzt, als vorher die Amidogruppe der Orthoamidobenzoë Säure, also im Benzol nicht nur eines, sondern zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, die einem Wasserstoffatom gegenüber sich in symmetrischer Lage befinden, womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols bewiesen ist (vgl. auch Ladenburg B. 10, 1218).

Für das zweite Paar Wasserstoffatome kann auch der Nachweis symmetrischer Lage im Anschluss an die oben für das erste Wasserstoffatompaar gegebene Darlegung in folgender Weise geführt werden: Die auf zwei Wegen gewonnene Orthoamidobenzoë Säure (s. S. 15) kann man in dieselbe Oxybenzoë Säure, die Salicylsäure, umwandeln, die beim Nitriren zwei verschiedene Mononitrosalicylsäuren liefert. Durch Erhitzen ihrer Diaethyläther mit Ammoniak kann man beide Aethoxylgruppen durch die Amidogruppen ersetzen und aus den Nitroamidobenzoë Säureamiden die freien Nitroamidobenzoë Säuren gewinnen, die mit salpetriger Säure und Alkohol in dieselbe Nitrobenzoë Säure umgewandelt werden. Da diese aus den zwei verschiedenen Nitrosalicylsäuren erhaltene Nitrobenzoë Säure eine Amidobenzoë Säure (Meta) giebt, welche verschieden ist von der Amidobenzoë Säure, aus der die Salicylsäure gewonnen wurde und eine von der Salicylsäure verschiedene Oxybenzoë Säure (Meta) liefert, so sind zwei weitere

¹⁾ Die Zeichen v- und as- werden weiter unten bei den Triderivaten erörtert.

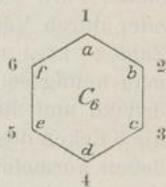
Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu dem gelegenen, welches durch die CO₂H Gruppe substituiert ist:



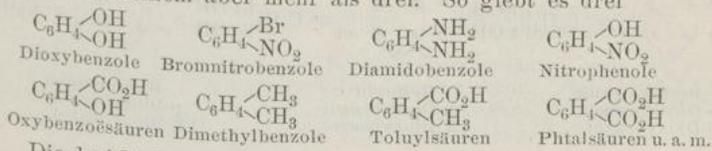
Für die dritte Oxybenzoesäure, die Paraoxybenzoesäure, bleibt demnach nur eine Stellung übrig, die im Benzol nur einmal möglich ist, die sog. Parastellung.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind daher gleichwerthig, und da zu einem Wasserstoffatom zwei Paare symmetrisch gelegene Wasserstoffatome im Benzol vorhanden sind, so kann ein Disubstitutionsproduct des Benzols nur in drei isomeren Modificationen auftreten.

Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte. Die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols findet ihren Ausdruck in der Sechseckformel für das Benzol, wobei vorerst die Art der gegenseitigen Bindung der den Benzolring bildenden Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben mag. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat C₆H₄X₂ je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie (I, 33).



In der That sind von den meisten Diderivaten je drei Modificationen bekannt, von keinem aber mehr als drei. So giebt es drei

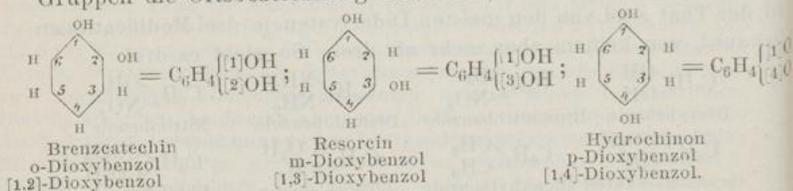


Die drei Modificationen jeder dieser Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Modificationen der anderen umwandeln. Hat man daher die relative Stellung der substituierenden Atome oder Atomgruppen der drei Modificationen eines dieser Körper ermittelt, so kennt man sie für alle anderen, die sich durch glatte, ohne intramolekulare Atomverschiebungen verlaufende Re-

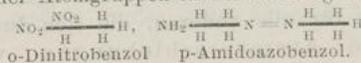
actionen, in die drei Modificationen des ersten Körpers umwandeln lassen. Man hat für verschiedene Disubstitutionsproducte die gegenseitige Lage der substituierenden Gruppen ermitteln können, z. B. für die drei Dibrombenzole, die drei Diamidobenzole, und die drei Phthalsäuren, und so Grundlagen gewonnen, um die andern Disubstitutionsproducte in drei Reihen einzuordnen, die man als: *Ortho*-, *Meta*- und *Parareihe* von einander unterscheidet.

In den *Orthoverbindungen* sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt. Bezeichnet man die sechs wasserstoffatome mit Zahlen oder Buchstaben, willkürlich ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Atome mit 1 oder a, so sieht man, dass zwei Orthostellungen vorhanden sind: a, b = a, f oder 1, 2 = 1, 6, b (2) und f (6) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Metaverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, c = a, e oder 1, 3 = 1, 5. Die Stellungen c (3) und e (5) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Paraverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, d oder 1, 4. Während also für die Ortho- und Metastellung je zwei gleichwerthige Orte 5 und 6, beziehungsweise 3 und 5 vorhanden sind, ist für die Parastellung nur ein einziger Ort 4 zu 1 möglich.

Die gegenseitige Stellung, den Ort der substituierenden Gruppen bezeichnet man bei Diderivaten durch Vorsetzung der Silben Ortho-, Meta-, Para- vor den Namen der Verbindung, abgekürzt o-, m-, p- oder durch Vorsetzung der in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen [1,2]-, [1,3]-, [1,5]- vor die Namen. Die Formeln schreibt man häufig so, dass man den Benzolring durch ein Sechseck ausdrückt, und die damit verbundenen Atome oder Atomgruppen an die 6 Ecken des Sechsecks setzt¹⁾. Oder indem man in den gewöhnlichen Formeln zwischen den Benzolrest und die substituierenden Gruppen die Ortsbezeichnung einschiebt, z. B:



¹⁾ Einfacher und dabei nicht minder übersichtlich ist eine Schreibweise, auf die mich mein verehrter Fachgenosse Herr Dr. Siegfried Pfaff hinwies: das Sechseck wird durch einen wagrechten Strich ersetzt und die sechs Atome oder Atomgruppen in der nachfolgenden Weise vertheilt:



o-Dinitrobenzol p-Amidoazobenzol.

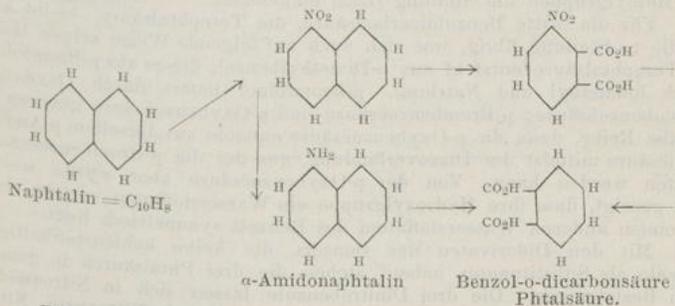
Als Hauptvertreter der drei isomeren Reihen seien noch folgende Körper aufgeführt:

	Ortho , [1,2]	Meta , [1,3]	Para , [1,4]
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	Orthoxytol	Isoxytol	Paraxytol.
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

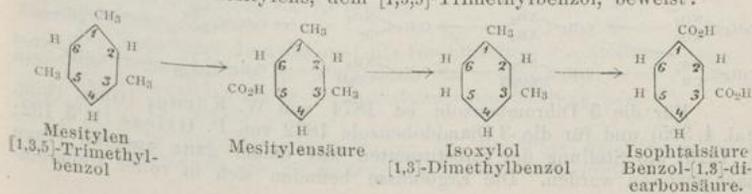
Ortsbestimmung der Diderivate. Das Benzolsechseck lässt, wenn man vorläufig von der gegenseitigen Bindung der 6 C Atome absieht, zwei chemisch identische Ortho-, zwei chemisch identische Metaderivate und ein Paraderivat voraussehen. Für die drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonylsäuren folgt die Constitution aus folgenden Thatsachen (B. 4, 501):

Die durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Phtalsäure ist die [1,2]- oder Orthobenzoldicarbonylsäure. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, denen zwei in Orthostellung zu einander befindliche C Atome gemeinsam sind.

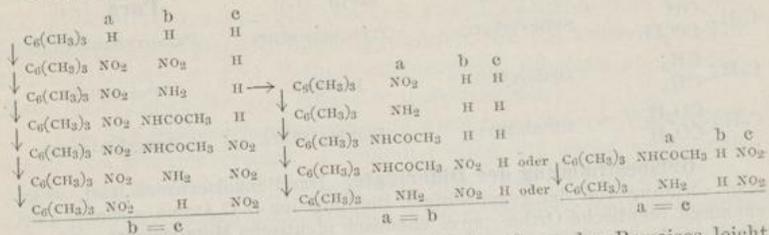
Oxydirt man Nitronaphtalin, so entsteht Nitro-o-phtalsäure, die man in Phtalsäure umwandeln kann; oxydirt man das aus Nitronaphtalin erhaltene Amidonaphtalin, so entsteht o-Phtalsäure, indem durch Oxydation einmal die eine, das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmoleküls zerstört wird. Dies beweist einerseits die Constitution des Naphtalins, andererseits die Constitution der Phtalsäure als o-Dicarbonylsäure des Benzols:



Die sog. Isophtalsäure ist Benzol-m-dicarbonylsäure, weil sie aus dem Isoxytol durch Oxydation erhalten werden kann. Das Isoxytol ist m-Dimethylbenzol, wie seine Bildung aus Mesitylsäure, dem ersten Oxydationsproduct des Mesitylens, dem [1,3,5]-Trimethylbenzol, beweist:



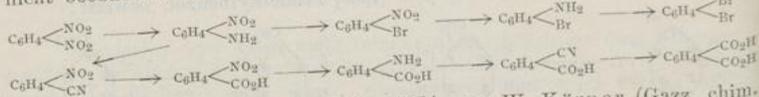
Der Nachweis, dass im Mesitylen [1,3,5]-Trimethylbenzol vorliegt, rührt von Ladenburg her, der zeigte, dass die drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwerthig sind (A. 179, 174):



An der Hand des Schemas lässt sich der Gang des Beweises leicht übersehen. Aus Mesitylen entsteht Dinitromesitylen, dessen NO_2 Gruppen die Wasserstoffatome a und b ersetzen mögen, aus diesem Nitroamido-, Nitroacetamido-, Dinitroacetamido-, Dinitroamido- und Dinitromesitylen, identisch mit dem Ausgangskörper, folglich ist b und c gleichwerthig. Das Nitroamidomesitylen, in dem wir die NH_2 Gruppe in b annehmen, liefert Monoamido-, Monoacetamido-, Monoacetamidonitro-, Monoamidonitromesitylen, identisch mit dem durch Reduction von Dinitroamidomesitylen erhaltenen Nitroamidomesitylen, folglich sind a und b, oder a und c gleichwerthig, da aber b und c als gleichwerthig erkannt wurden, so ist die Gleichwerthigkeit der drei nicht substituirten Wasserstoffatome des Mesitylens erwiesen, das Mesitylen ist symmetrisch, folglich müssen in ihm die drei Methylgruppen die Stellung [1,3,5] einnehmen.

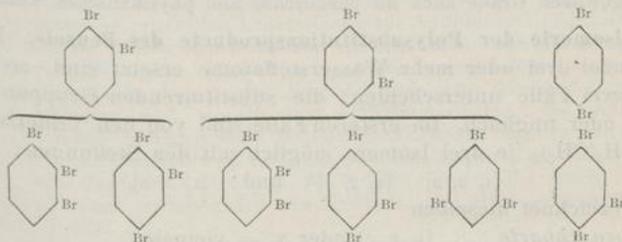
Für die dritte Benzoldicarbonsäure, die Terephtalsäure, bleibt also nur die 1,4-Stellung übrig, was sich auch auf folgende Weise zeigen lässt: Die Terephtalsäure entsteht aus p-Dimethylbenzol, dieses aus p-Bromtoluol (durch Jodmethyl und Natrium). p-Bromtoluol liefert durch Oxydation p-Brombenzoësäure; p-Brombenzoësäure und p-Oxybenzoësäure gehören in dieselbe Reihe, denn die p-Oxybenzoësäure entsteht aus derselben p-Amidobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung, aus der die p-Brombenzoësäure erhalten werden kann. Von der p-Oxybenzoësäure aber wurde weiter oben gezeigt, dass ihre Hydroxylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, dass zu keinem anderen Wasserstoffatom des Benzols symmetrisch liegt.

Mit den Diderivaten des Benzols, die keine kohlenstoffhaltigen Radicale als Substituenten haben, stehen die drei Phtalsäuren in genetischen Beziehungen. Die drei Dinitrobenzole lassen sich in Nitroamido-, Bromnitro-, Bromamido- und Dibrombenzole einerseits, in Nitrocyano-, Nitrocarboxyl-, Amidocarboxyl-, Cyancarboxyl- und Phtalsäuren andererseits durch Reactionen umwandeln, bei denen intramolekulare Atomverschiebungen nicht beobachtet wurden (B. 18, 1492, 1496):

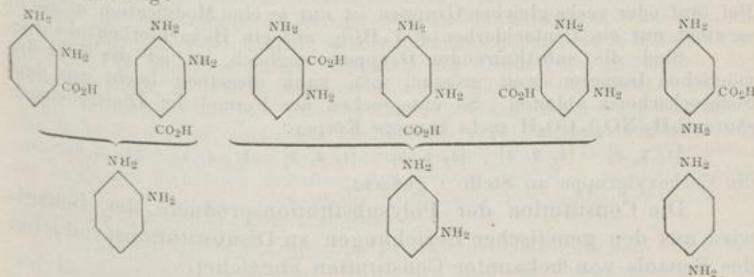


Für die 3 Dibrombenzole ist 1874 von W. Körner (Gazz. chim. ital. 4, 305) und für die 3 Diamidobenzole 1872 von P. Griess (B. 5, 192; 7, 1223) die Stellung der Substituenten auf einem ganz anderen Wege nachgewiesen worden. Die Ergebnisse befinden sich in voller Ueberein-

stimmung untereinander und mit dem Ergebniss der vorher abgehandelten Beweisführung. Körner zeigt, dass bei der Umwandlung der drei bekannten Dibrombenzole in Tribrombenzole das erste Dibrombenzol zwei verschiedene Tribrombenzole liefert, das zweite drei verschiedene Tribrombenzole, das dritte dagegen nur ein Tribrombenzol. Vom Sechseckschema für Benzol ausgehend, folgert Körner, dass das erste Dibrombenzol die beiden Bromatome in Ortho-, das zweite in Meta-, das dritte in Parastellung besitzt. Die folgenden Schemata veranschaulichen dies ohne weiteres, die H Atome sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen:



Eine Umkehrung dieser Beweisführung, wenn man so sagen darf, liegt in dem von P. Griess experimentell verwirklichten Gedankengang vor. Es giebt 6 isomere Diamidobenzoësäuren, dasjenige Diamidbenzol, welches bei der CO₂ Abspaltung aus 2 dieser 6 Säuren entsteht, ist die o-Verbindung, dasjenige, welches aus 3 dieser 6 Säuren entsteht, die m-Verbindung, und dasjenige, welches aus der sechsten Säure entsteht, die Paraverbindung:



Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole. Es leiten sich ab:

- vom Metaxylyl 3 Nitroxylyle, Xylidine und Xylenole,
- vom Orthoxylyl 2 Nitroxylyle, Xylidine und Xylenole,
- vom Paraxylyl 1 Nitroxylyl.

Es folgt daraus, dass

- das Meta- oder Isoxylyl und die Isophtalsäure die Stellung [1,3],
 - das Orthoxylyl und die Phitalsäure die Stellung [1,2],
 - das Paraxylyl und die Terephtalsäure die Stellung [1,4]
- besitzen (B. 18, 268T).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C Atome des Benzolkerns die Seitengruppen festhalten, ergibt sich ferner

aus ihrer Fähigkeit zu einfachen Reactionen, bei welchen durch Vereinigung der Seitenketten carbo- und besonders heterocyclische Condensationsproducte entstehen (vgl. *o*-Phenylendiamin, *o*-Amidophenol, *o*-Amidothiophenol, *o*-Amidobenzaldehyd, *o*-Phitalsäure, *o*-Oxyzimmtsäure u. a. m.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171; B. 18, R. 148).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht bis zu einem gewissen Grade auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols. Wenn im Benzol drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituierenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie $C_6H_3(CH_3)_3$, je drei Isomere möglich mit den Stellungen:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] und [1, 3, 5].

Man bezeichnet dieselben

als *benachbarte* . . [1, 2, 3] oder *v* = vicinale,

als *unsymmetrische* [1, 2, 4] oder *as* = asymmetrische,

als *symmetrische* . [1, 3, 5] oder *s* = symmetrische Triderivate.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Gruppen $C_6H_2X_4$ sind, wie für die Diderivate, ebenfalls drei isomere Structurfälle möglich:

[1, 2, 3, 4] [1, 2, 4, 5] und [1, 2, 3, 5]

v = benachbart *s* = symmetrisch *as* = unsymmetrisch.

Bei fünf oder sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol C_6HCl_5 , nur ein Hexachlorbenzol C_6Cl_6 .

Sind die substituierenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoesäure $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$ sechs isomere Körper:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] [1, 2, 5] [1, 2, 6] [1, 3, 4] [1, 3, 5]

die Carboxylgruppe an Stelle 1 gedacht.

Die Constitution der Polysubstitutionsproducte des Benzols wird aus den genetischen Beziehungen zu Disubstitutionsproducten des Benzols von bekannter Constitution abgeleitet.

Constitution des Benzolkerns.

Nach der 1865 von Kekulé aufgestellten Benzolformel sind die 6 Kohlenstoffatome miteinander abwechselnd einfach und doppelt zu einem geschlossenen Ringe verbunden (S. 12). Diese Annahme giebt ein umfassendes Bild des Gesamtverhaltens der Benzolderivate (s. S. 24), sowie anschaulich die synth. Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 24), sowie der condensirten Benzole, des Naphtalins, Phenanthrens u. a. m., was auch durch alle neueren Synthesen, wie die des α -Naphtols aus Phenylisocrotonsäure u. a. m. bestätigt wird. 2) Sie steht im Einklang mit den Spaltungsreactionen des Benzolkerns (S. 27). 3) Sie giebt eine einfache Erklärung da-

für, die
grupp
Orthoco
lich er
Benzol
gen Bir
Fähigk
findet d
leicht s
Methan
Hinsich
alkohol
v. Baer
Eigensc
dungen
specif.
derivate
(I, 59)
der Be
spreche

für die
Orthoco
vate de
nachbar
Vielleic
bung d
zwei e
so dass
den Gr
stehen.
entspre

der Ex
ductes
ihr in
formel
aliphat

auf die
Lader
strong

A



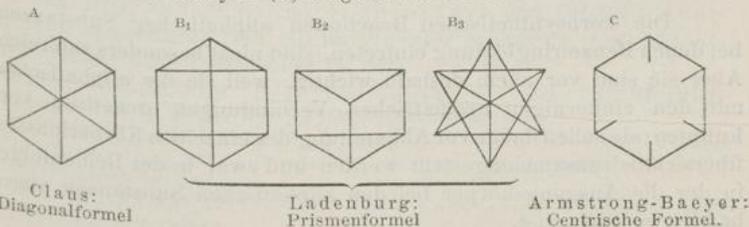
Cl
Diagon

für, dass die Orthoderivate, wegen der benachbarten Stellung der zwei Seiten-
gruppen, befähigt sind, Anhydridverbindungen und zahlreiche auf einer
Orthocondensation beruhende Derivate zu bilden (s. o.). Besonders deut-
lich ergibt sich auch aus der Chinolinringbildung die angenommene
Benzolformel (Marckwald, A. 280, 1). 4) Die Existenz von 3 zweierthi-
gen Bindungen erklärt in einfacher Weise, ohne neue Hypothesen, die
Fähigkeit der Benzolderivate Additionsproducte zu bilden (S. 2). Freilich
findet die Addition bei den normalen Benzolderivaten meist nicht ebenso
leicht statt (vgl. übrigens A. 277, 76), wie bei den Aethylenbindungen der
Methankörper; allein auch aliphatische Olefinverbindungen zeigen in dieser
Hinsicht ebenfalls gradweise Unterschiede im Additionsvermögen (s. Allyl-
alkohol I, 134). Ueber die Annahme von Parabindungen im Benzol vgl.
v. Baeyer, A. 269, 181). 5) Ferner sprechen verschiedene physikalische
Eigenschaften dafür, dass in den Benzolkörpern ganz ähnliche Doppelbin-
dungen enthalten sind, wie in den Aethylderivaten. So ergibt das
specif. Brechungsvermögen nach Brühl (B. 27, 1065), dass in den Benzol-
derivaten 3, im Naphthalin aber 5 Aethylenbindungen $\text{CH}=\text{CH}$ bestehen
(I, 59) (vgl. dagegen Nasini, B. 23, R. 276). Auch die specif. Volume
der Benzolkörper scheinen für die Existenz von 3 Doppelbindungen zu
sprechen (I, 52).

Die Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen vollen Ausdruck
für die völlige Symmetrie des Benzolkerns; denn nach ihr müssten die
Orthoderivate [1,2] und [1,6] verschieden sein (S. 17) und müssten je 4 Dideri-
vate des Benzols existiren — wenn man nicht mit Kekulé Oscillationen der be-
nachbarten Benzolkohlenstoffatome annimmt (A. 162, 86; B. 5, 463; A. 279, 195).
Vielleicht findet bei der Bildung eines Orthodiderivats dann eine Verschie-
bung der doppelten Bindungen statt, wenn die substituierenden Gruppen an
zwei einfach miteinander gebundene Ringkohlenstoffatome getreten sind,
so dass immer dasjenige Diderivat entsteht, bei welchem die substituieren-
den Gruppen an zwei doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen
stehen. Die leichtere völlige Oxydation der o-Derivate gegenüber den
entsprechenden m- und p-Derivaten würde damit in Einklang stehen.

Immerhin lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in der Voraussage
der Existenz zweier statt einer Modification eines Orthodisstitutionspro-
ductes eine Schwäche der Kekulé'schen Benzolformel liegt. Wir geben
ihnen in diesem Lehrbuch trotzdem den Vorzug vor den anderen Benzol-
formeln, weil sie eine einheitliche Auffassung der aromatischen und der
aliphatischen Verbindungen vermittelt.

Von den von anderen Seiten aufgestellten Benzolformeln möge hier
auf die *Diagonalformel* von Claus (A), auf die *Prismenformel* von
Ladenburg (B_1, B_2, B_3) und auf die *centrische Formel* von Arm-
strong und von Baeyer (C) hingewiesen werden:



Nach den Formeln A und B sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden. Das Bestehen der 9 einwertigen Bindungen sollte durch die spec. Volume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen, B. 13, 1808; 19, 2944). Nach den neueren Untersuchungen aber sprechen die spec. Volume vielmehr für die Existenz von 3 Doppelbindungen im Benzolkern, und die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen scheinen nicht unwiderleglich (Brühl, J. pr. Ch. [2] 49, 201).

Die Prismenformel von Ladenburg trägt „allen statischen Verhältnissen des Benzols Rechnung“ und verdeutlicht die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate. Aber sie verneint alle Doppelbindungen, die in den theilweise reducirten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsproducte erwiesen sind, sie stellt eine räumliche Anordnung der 4 Affinitäten der Kohlenstoffatome des Benzolkerns auf, welche in den Methan-körpern keine Analogie findet, und lässt nach ihrem Urheber „für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kekulé den Vorrang“ (B. 23, 1010).

Die Diagonalformel von A. Claus, mit einem sechsseitigen Benzolring und diagonalen oder centralen Bindungen, verdeutlicht gleich dem Sechseckschema alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate und hat den Vorzug para- und orthoständige Additionen beliebig möglich erscheinen zu lassen, indem sie zugleich in den Di- und Tetrahydrobenzolen doppelte Kohlenstoffbindungen zulässt (B. 20, 1422; J. pr. Ch. [2] 49, 505). Aber sie stellt ebenfalls eine analogiöse räumliche Anordnung der 4 Kohlenstoffaffinitäten und eine eigenthümliche centrale Valenz von anderer Art als die zwei Ringvalenzen auf.

Die in neuester Zeit von Baeyer aufgestellte *centrische Formel* ist der Diagonalformel äusserlich ähnlich, nimmt aber keine centrischen Bindungen an, sondern lässt den Zustand der vierten Valenzen des Kohlenstoffs unbestimmt und setzt nur fest, dass sie einen centrisch gerichteten Druck ausüben; sie kehrt so zu dem Sechseckschema von Kekulé zurück, das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt (B. 23, 1272; 24, 2689; A. 269, 145; B. 24, R. 728).

Auf stereochemischer Grundlage beruhen einige Constitutionsformeln für das Benzol, so die Oktaederformel von Thomson (B. 19, 2944) und besonders das sehr beachtenswerthe Benzolmodell von Sacchse (B. 21, 2530; Z. f. phys. Ch. 11, 214; 23, 2062). Eine Zusammenstellung der Benzolformeln findet sich Ch. Ztg. (1894) 18, 155.

Benzolringbildungen.

Die kernsynthetischen Reactionen aliphatischer Substanzen, bei denen Benzolringbildung eintreten, sind nicht besonders zahlreich. Aber sie sind vor allem deshalb wichtig, weil sie die aliphatischen mit den einkernigen aromatischen Verbindungen genetisch verknüpfen; sie sollen daher vor Abhandlung der einzelnen Körperklassen übersichtlich zusammengestellt werden und zwar in der Reihenfolge, in der die Ausgangskörper bei den aliphatischen Substanzen abgehandelt worden sind.

u. a. Benzol
2.
Benzol
3a
zu [1,3,5]
3b
benzol.
4.
liefere d
Perbrom
5.
bromben
6.
mit Brom
7.
liefert mi
8a
benzol o
8b
benzol.
8c.
Tri-n-pr
9.
zu Hexa
10.
licht zu
11.
aceton
(I, 313).
12a.
zu p-Xyl
12b.
oder Tetr
13.
mylessig
oder Trin
14a.
aldehyd
isophtals
14b.
Propion
15.
Chlorofo
methyliso
16.
zu Oxytol

1. CH_4 , Methan liefert durch eine glühende Röhre geleitet u. a. *Benzol*.
2. $3\text{CH}\equiv\text{CH}$, Acetylen polymerisirt sich bei Rothgluth zu *Benzol* (I, 91).
- 3a. $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$, Allylen polymerisirt sich mit conc. SO_4H_2 zu [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder Mesitylen (I, 93).
- 3b. $3\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$, Crotonylen polymerisirt sich zu *Hexamethylbenzol*.
4. CCl_4 , Perchlormethan und $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$, Perchloraethylen liefern durch eine glühende Röhre geleitet *Perchlorbenzol*; vgl. auch *Perbrombenzol*.
5. $3\text{CH}\equiv\text{CBr}$, Monobromacetylen polymerisirt sich zu [1,3,5]-*Tribrombenzol* (I, 107).
6. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$, Hexyljodid liefert mit Chlorjod: *Hexachlorbenzol*, mit Brom: *Hexabrombenzol*.
7. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CHO}$, Geranial oder Citral liefert mit Kaliumbisulfat [1,4]-*Isopropyltoluol* oder *Cymol* (I, 205).
- 8a. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Aceton giebt mit SO_4H_2 [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder Mesitylen (I, 211).
- 8b. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$, Methylaethylketon giebt [1,3,5]-*Triaethylbenzol*.
- 8c. $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, Methyl-n-propylketon giebt [1,3,5]-*Tri-n-propylbenzol*.
9. 6CO , Kohlenoxyd verbindet sich mit Kalium in der Hitze zu *Hexaoxybenzol-Kalium* (I, 232).
10. $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Propiolsäure polymerisirt sich im Sonnenlicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure* (I, 283).
11. $3\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CHOH}$, Oxymethylenaceton oder Formylaceton condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Triacetylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$ (I, 313).
- 12a. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Diacetyl condensirt sich mit Alkalien zu p-*Xylochinon* oder [2,5]-*Dimethylchinon*.
- 12b. $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$, Acetylpropionyl giebt *Durochinon* oder *Tetramethylchinon* (I, 316).
13. $3\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Oxymethylenessigester oder Formyllessigester condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure*- oder *Trimesinsäureester* (I, 356).
- 14a. $2\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$, Brenztraubensäure und CH_3CHO , Acetaldehyd condensiren sich mit Barytwasser erhitzt zu [1,3,5]-*Methylisophthalsäure* oder *Uvitinsäure* (I, 364).
- 14b. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Brenztraubensäure und $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, Propionaldehyd geben [1,3,5]-*Aethylisophthalsäure*.
15. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Natriumacetessigester und CHCl_3 , Chloroform setzen sich miteinander zu *Oxyvitinsäureester* oder *Oxymethylisophthalsäureester* um.
16. $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Acetonoxalester condensirt sich zu *Oxytoluylsäureester*.

Ob bei der Bildung von *Mellithsäure* oder *Benzolhexacarbon-säure* $C_6(CO_2H)_6$ durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit eine Synthese stattfindet, ist zweifelhaft; vielleicht ist diese Reaction als die Umwandlung eines aus 12 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffmoleküls aufzufassen.

Ueberblickt man die Fettkörper, welche durch kernsynthetische Reactionen in Benzolabkömmlinge verwandelt wurden, so liefern 1. einige gesättigte Verbindung wie Methan (1) und Tetrachlormethan (4) in der Hitze, durch *Pyrocondensation* den Benzolring. Viele Benzolabkömmlinge, wie Benzol und Methylbenzole, einfache Amido- und Oxybenzole zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus (s. Steinkohlentheer S. 31).

2. Bei der *Perchlorirung* mancher aliphatischer Verbindungen wurde das Auftreten von Perchlorbenzol beobachtet, besonders leicht geht Hexyljodid (6) in Perchlor- und Perbrombenzol über. 3. Eine grössere Anzahl aliphatischer Acetylenverbindungen, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, liefern unter *Polymerisation* unter Vereinigung von drei gleichartigen Molekülen Benzolabkömmlinge. Am schwierigsten erfolgt die Polymerisation von Acetylen zu Benzol (2). Viel leichter polymerisirt sich Bromacetylen (5). Allylen (3a) und Crotonylen (3b) bedürfen Schwefelsäure, Propiolsäure (10) Sonnenlicht zur *aromatischen Polymerisation*.

Die anderen oben zusammengestellten aliphatischen Verbindungen, welche sich zu aromatischen Substanzen zu condensiren vermögen, *aromatische Condensation* zeigen, enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in doppelter Bindung, viele sind Ketone, oder sie enthalten die Oxymethylengruppe. 4. Auf einer unmittelbaren *Additionsreaction* beruht die Bildung von Hexaoxybenzolkalium aus Kohlenoxyd und Kalium (9). *Hydrolytische Condensationen* sind: 5. die einfache Ringschliessung beim Uebergang von Citral und Geranial in Cymol (7); 6. die Condensation von Aceton, Methyläethyl- und Methyl-n-propylketon zu [1,3,5]-Trialkylbenzolen (8a, 8b, 8c); 7. die Condensation von Brenztraubensäure und Aldehyden zu [1,3,5]-Alkylisophtalsäuren (14a, 14b). Verwandt mit den Condensationen 6 und 7 sind 8. die Condensationen der Oxymethylenverbindungen (11, 13).

Bei den Condensationen 6, 7, 8 betheiligen sich, wie bei den Polymerisationsreactionen 3 stets drei Moleküle aliphatischer Verbindungen an der Bildung eines Benzolringes und es entstehen [1,3,5]-Trisubstitutionsproducte des Benzols.

9. Zwei aliphatische Moleküle betheiligen sich an der hydrolytischen Condensation von α -Diketonen wie Diacetyl und Acetylpropionyl zu p-Xylo- und zu Durochinon (12a, 12b); 10. von Acetonoxalsäure zu Oxytoluylsäure (16).

11. An der Condensation von Chloroform und Natriumacetessigester betheiligen sich drei aliphatische Moleküle (15).

An diese Benzolringbildungsreactionen schliessen sich noch verschiedene Reactionen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen, die mit Benzolabkömmlingen in nahen genetischen Beziehungen stehen. Hier sollen die folgenden angeführt werden:

1. Natriummalonsäureester condensirt sich zu Phloroglucintricarbonsäureester (I, 432), Natriumacetondicarbonsäureester zu Dioxypyhenylessigdicarbonsäureester; beide Condensationsproducte sind wahrscheinlich Hexahydrobenzolabkömmlinge.

2. Bernsteinsäureester condensirt sich mit Natrium zu Succinylbernsteinsäureester (I, 435).

3. $\alpha\gamma$ -Diacetylglutarsäureester geht leicht in 3-Methyl-42-ketohexamethylen über (I, 319). Derartige Condensationen von δ -Diketonen sind mehrfach bekannt geworden.

Einige andere Methoden zur Synthese hydroaromatischer Verbindungen wurden S. 4 u. 5 erwähnt.

Benzolringsspaltungen.

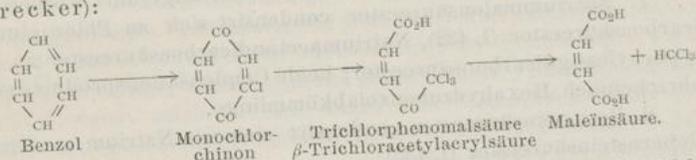
Wie schon hervorgehoben wurde, sind die Benzolderivate im Allgemeinen ausgezeichnet durch die Festigkeit des Benzolringes. Um den Benzolring zu spalten, behandelt man daher die geeigneten Benzolderivate mit Reagentien, welche die Doppelbindungen des Kernes theilweise oder ganz lösen. Der Aufspaltung geht demnach stets die Bildung hydroaromatischer Zwischenproducte voraus, die man meist nicht festhalten konnte. Manchmal erhält man Spaltungsproducte, welche im Molekül noch die sechs Kernkohlenstoffatome als offene Kette enthalten, meist Bruchstücke der Aufspaltungsproducte, in einigen Fällen pentacarboeyclische Verbindungen, entstanden aus hexacarboeyclischen α -Diketonen.

Am leichtesten erwiesen sich Phenole, Amidophenole, Chinone, Oxychinone und Phenolcarbonsäuren der Ringspaltung zugänglich.

1. **Aufspaltung durch gelinde Oxydation.** Während heftig wirkende Oxydationsmittel den Benzolkern der angeführten aromatischen Substanzen in ein oder zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure umwandeln, gelang es, das Brenzcatechin oder [1,2]-Dioxybenzol $C_6H_4[1,2](OH)_2$ und die Protocatechusäure oder Dioxybenzoesäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$ mit salpetriger Säure zu Dioxyweinsäure (I, 508) zu oxydiren (Kekulé).

Phenol C_6H_5OH wurde durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Mesoweinsäure (I, 507) übergeführt (Döbner).

2. **Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation.**
Benzol geht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von gechlortem Chinon in Trichlorphenomalsäure oder β -Trichloracetylacrylsäure (I, 376) über, die mit Barytwasser in Chloroform und Maleinsäure zerfällt (Kekulé und Strecker):



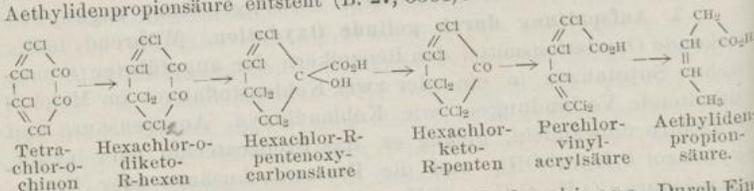
Aus Phenol, Salicylsäure oder Orthoxybenzoesäure $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{OH}$ und aus Gallussäure $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_2[2,3,4](\text{OH})_3$ entsteht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Trichlorbrenztraubensäure oder Iso-trichlorglycerinsäure $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$ (I, 364).

Pikrinsäure oder [10H,2,4,6]-Trinitrophenol liefert mit Bleichkalk behandelt Chlorpikrin (I, 380), mit Brom und Kalkmilch Brompikrin (I, 381).

Besonders lehrreich ist die Methode der Benzolkernspaltung, welche Zincke im Laufe der letzten Jahre ausgebildet hat; sie besteht in der Darstellung von gechlorten R-Hexen- und R-Hexylenketonen, aus geeigneten aromatischen Substanzen, und Spaltung der ersteren.

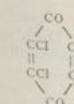
Es sollen im Nachfolgenden vier Beispiele herausgegriffen werden, von denen sich die drei ersten an die drei Dioxybenzole, das vierte an das [1,3,5]-Trioxybenzol oder Phloroglucin anknüpfen.

1) Mit Chlor behandelt geht Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol zunächst in Tetrachlororthoquinon, dieses in Hexachlor-o-diketo-R-hexen über. Schon beim Erwärmen mit Wasser erleidet die letztere Verbindung eine Umlagerung in Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, die sich mit Chromsäure zu Hexachlorketo-R-penten oxydiren lässt. Mit Natronlauge spaltet sich das R-Pentenketon in Perchlorvinylacrylsäure, bei deren Reduktion Aethylidenpropionsäure entsteht (B. 27, 3364):

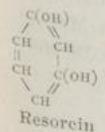


2) Einfacher verläuft die Spaltung des Hydrochinons. Durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon oder Chinon, sowie von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol kann leicht Tetrachlorparachinon erhalten werden, aus diesem unter Chloraufnahme Hexachlorparadiketo-R-hexen, welches mit alkoholischem Kali zu Perchloracrylsäure aufgespalten wird. Diese

letztere, wässrige Säure zerl

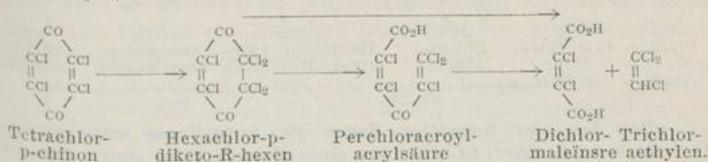


3) aus diesen mit kaltem acetyltrich Wasser Tonsäure Die Trich ähnlich w glutarsäur sie in Tet acetylacry Säure sel Säure zerf

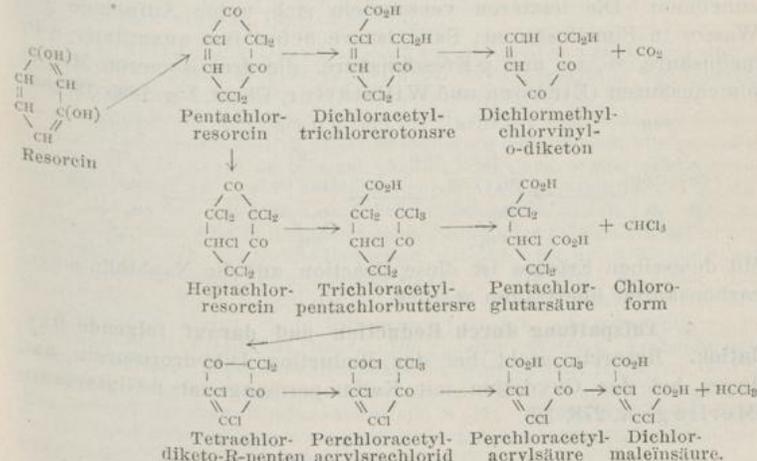


4) [1,3,5]-Triolen überg acetylacet sym. Tet (B. 23, 17)

letztere, sowie das Hexachlor-paradiketo-R-hexen selbst werden durch wässrige Natronlauge in Dichlormaleinsäure, Trichloraethylen und Salzsäure zerlegt (A. 267, 1):



3) Aus Resorcin entsteht mit Chlor in Eisessig Pentachlorresorcin, aus diesem Heptachlorresorcin; beide m-Diketochloride spalten sich schon mit kaltem Wasser auf, aus der Pentachlorverbindung entsteht Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, aus der Heptachlorverbindung mit Chlor und Wasser Trichloracetylpentachlorbuttersäure. Die Dichloracetyltrichlorcrotonsäure liefert mit Wasser gekocht: Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon. Die Trichloracetylpentachlorbuttersäure (I, 376) spaltet sich mit Alkalien, ähnlich wie die Trichloracetylacrylsäure in Chloroform und Pentachlorglutarsäure. Behandelt man sie dagegen mit kochendem Wasser, so geht sie in Tetrachlordiketo-R-penten über, das sich mit Chlor in Perchloraacetylacrylsäurechlorid verwandelt. Mit Wasser liefert das Chlorid die Säure selbst, die mit Alkalien behandelt in Chloroform und Dichlormaleinsäure zerfällt:



4) Ganz ähnlich wie Resorcin verhält sich das Phloroglucin oder [1,3,5]-Trioxybenzol, indem es mit Chlor in Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexylen übergeht. Das Triketon zerfällt mit Chlor und Wasser in Octochloracetylaceton, mit Methylalkohol in Dichlormalonsäuredimethylester und sym. Tetrachloraceton, mit Ammoniak in 3 Moleküle Dichloracetamid (B. 23, 1706):

dem Thiophen (s. d.) oder Thiofurfuran C_4H_4S , und zahlreichen anderen Verbindungen. Reines Benzol entsteht beim Erhitzen von Benzoesäure oder Benzolpolycarbonsäuren mit Kalk. Synthetisch entsteht das Benzol aus Acetylen beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Berthelot, 1870).

Man stellt das Benzol aus dem Steinkohlentheer durch Ausfractioniren dar und befreit es von Thiophen, dessen Vorhandensein sich mittelst der Indophenin- oder Phenanthrenchinonreaction (s. Thiophen) leicht feststellen lässt, durch wiederholtes Ausschütteln mit etwas conc. Schwefelsäure. Schliesslich reinigt man es, nachdem man es in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht hat, durch Abpressen.

Geschichte (B. 23, 1271). Das Benzol wurde 1825 von Faraday im comprimirtten Leuchtgas aus Oel entdeckt, 1834 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoesäure mit Aetzkalk erhalten und 1845 von A. W. Hofmann im Steinkohlentheer aufgefunden.

Eigenschaften. Das Benzol ist eine bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,899 bei 0° (0,8799 bei 20°). Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, ferner viele Kohlenstoffverbindungen, von denen einige mit Krystallbenzol (s. Triphenylmethan) zu krystallisiren vermögen. Auch Schwefel, Jod und Phosphor sind in Benzol löslich.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Leitet man Benzol durch eine glühende Röhre, so geht es theilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_5$, Diphenylbenzole $C_6H_5(C_6H_5)_2$ u. a. über, zum Theil zerfällt es in Acetylen. 2) Bei der Oxydation von Benzol mit Braunerstein und Schwefelsäure tritt etwas Benzoesäure auf, offenbar aus zunächst entstandenem Diphenyl herrührend (A. 221, 234), und etwas o-Phthalsäure, aber das Benzol ist recht beständig gegen Oxydationsmittel. Wird dagegen das Benzol mit ClO_3K und Schwefelsäure behandelt, so wird es aufgespalten und geht in Trichlorphenomalsäure oder β -Trichloracetylacrylsäure über (S. 27). 3) Durch Reduction mit HJ wird es in [Cyclohexan] oder Hexahydrobenzol (s. d.) umgewandelt (A. 278, 88). 4) Chlor und Brom wirken sowohl substituierend als addirend auf Benzol ein (S. 41). 5) Salpetersäure führt es in Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$, 6) Schwefelsäure in Benzolsulfosäure $C_6H_5SO_3H$ über. Die beiden letzteren Verbindungen werden technisch in grossem Maassstabe hergestellt. Mit Hilfe von Al_2Cl_3 und Halogenalkylen kann man Alkylreste in Benzol einführen (vgl. Bildungsweise 4 der Benzolkohlenwasserstoffe S. 34). 7) Mit Aldehyden wird Benzol durch Schwefelsäure condensirt zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen (s. Diphenylmethan und -aethan).

Der Steinkohlentheer.

Wie das Benzol, so bilden sich zahlreiche Methylbenzole und viele höhere condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe: *Naphtalin* $C_{10}H_8$, *Acenaphthen* $C_{12}H_{10}$, *Fluoren* $C_{13}H_{10}$, *Anthracen* und *Phenanthren* $C_{14}H_{10}$, *Fluoranthren* $C_{15}H_{10}$, *Pyren* $C_{16}H_{10}$, *Chrysen* $C_{18}H_{12}$ u. a. m.

bei der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sie sind im sog. Steinkohlentheer enthalten, welcher in den Leuchtgasfabriken und den Kokereien in ungeheuren Mengen gewonnen wird. Ausser dem Leuchtgas und dem Theer bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle das Ammoniakwasser, während der Koks in den Retorten zurückbleibt, um als kohlenstoffreicheres Brennmaterial, wie die Steinkohle, zu dienen.

Für die rasche, glänzende Entwicklung der aromatischen Chemie ist es von der grössten Bedeutung gewesen, dass im Steinkohlentheer die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe der chemischen Forschung in jeder Menge von der Technik geliefert wurden. Denn während sich die Paraffine ihrer Eigenschaften halber als ungeeignet erwiesen, um von ihnen aus die aliphatischen Substanzen mit Leichtigkeit aufzubauen, bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ihrer Fähigkeit zu den mannigfaltigsten Reactionen nicht nur die systematische, sondern auch die praktische Grundlage für die Chemie der aromatischen Substanzen. Der Steinkohlentheer, welcher diese Kohlenwasserstoffe enthält, ist die unversieglige Quelle zur Herstellung zahlloser aromatischer Verbindungen, von denen nicht wenige als Farbstoffe oder als Heilmittel die ausge dehnteste Verwendung gefunden haben.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Steinkohlentheer, welcher ausser den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen und seine methylirten Abkömmlinge, Phenole, Pyridinbasen und andere Verbindungen enthält, wird zunächst durch Destillation in drei oder vier Fractionen geschieden:

1. Leichtöl (3—5 pct.), spec. leichter als Wasser, siedet bis 150°.
2. Mittelöl (8—10 pct.), spec. ungefähr so schwer als Wasser, siedet von 150—210°.
3. Schweröl (8—10 pct.), spec. schwerer als Wasser, siedet von 210—270°.
4. Grünöl oder Anthracenöl (16—20 pct.), ist grün gefärbt und siedet von 270—400°.
5. Rückstand: Pech.

Für die Benzolkohlenwasserstoffe kommt nur das Leichtöl in Betracht, welches durch Waschen mit Schwefelsäure von Brandharzen, Olefinen, Pyridinbasen u. a. m., dann durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit wird. Hierauf unterwirft man es einer sorgfältigen fractionirten Destillation in Colonnenapparaten, ähnlich den bei der Reinigung des Alkohols (I, 125) verwendeten.

Im Steinkohlentheer kommen ausser Benzol folgende Benzolkohlenwasserstoffe vor: Toluol oder Methylbenzol, die drei iso-

meren
benzole
oder T

F
stoffe be
derselbe
Fettkörp
in erster
Synthes
und der
Benzol,
Naphthal
19, 251
den Ret
Hitze di
Gelegen
schen A

A
— von
Methyl
synthe

1
metrisch
mit Sch
von Ac

A
Statt de
keton r

2
action:
kohlenw
rischer

C
Diese F
von W
von Na
E
verläuft,
3
Zinkmet
Riech

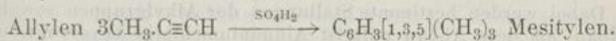
meren Xylol oder Dimethylbenzole, die drei isomeren Trimethylbenzole: Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol, ferner Durolo oder Tetramethylbenzol.

Für das Verständniss der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen kommt die Bildung derselben unter Entwicklung von Wasserstoff beim Durchleiten einfacher Fettkörper, wie Methan, Alkohol, Aether u. a. m., durch glühende Röhren in erster Linie in Betracht. Man nennt derartige Reactionen *pyrogene Synthesen* oder *Pyrocondensationen*, bei denen besonders dem Acetylen und dem Allylen eine Hauptrolle zufallen dürfte. Wie aus Acetylen Benzol, so könnte aus Acetylen und Allylen Toluol, aus Benzol und Acetylen Naphtalin u. s. w. entstehen (A. 139, 281; B. 10, 853; 11, 1213; 18, 3032; 19, 2513; 20, 660). Zu derartigen Pyrocondensationen geben die glühenden Retortenwände, mit denen bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze die flüchtigen Zersetzungsproducte in Berührung kommen, ausgiebige Gelegenheit. Andererseits ist jedoch auch die Beschaffenheit des organischen Ausgangsmateriales zu berücksichtigen (B. 28, 488).

Alkylbenzole C_nH_{2n-6} .

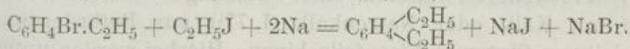
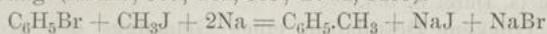
An die Spitze der allgemeinen Bildungsweisen der Alkylbenzole — von denen sich die in dem vorhergehenden Abschnitt aufgezählten Methylbenzole im Steinkohlentheer finden — stellen wir die kernsynthetischen Reactionen (I, 78).

1) Schon wiederholt wurde erwähnt, dass verschiedene symmetrische Trialkylbenzole durch Polymerisation von Alkylacetylenen mit Schwefelsäure erhalten wurden, ähnlich wie durch Polymerisation von Acetylen Benzol entsteht (S. 26):



Statt der Alkylacetylene kann man Ketone: Aceton, Aethylmethylketon mit Schwefelsäure behandeln (S. 26).

2) Weit allgemeiner ist die 1864 von Fittig entdeckte Reaction: Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung (A. 129, 369; 131, 303; B. 21, 3185):



Diese Reaction ist eine höchst werthvolle Verallgemeinerung der von Würtz herrührenden Synthese der Paraffine durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (I, 78).

Einige Tropfen Essigester befördern die Reaction, die um so glatter verläuft, je grösser das Molekulargewicht des Alkyljodides ist.

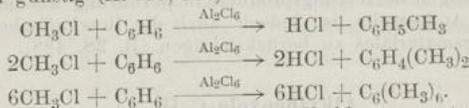
3) Der Synthese von Tetramethylmethan aus Acetonchlorid und Zinkmethyl (I, 78) entspricht die Synthese des Isopropylbenzols aus Benzal-

chlorid und Zinkmethyl (B. 13, 45) und des einen Amylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkaethyl:



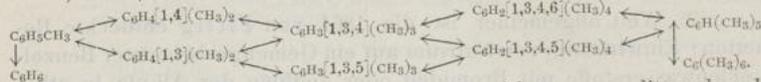
4) Ihrem Wesen nach beschränkt auf die aromatischen Verbindungen, aber dort von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, ist die von Friedel und Crafts 1877 entdeckte sog. Aluminiumchloridsynthese, bestehend in der Einwirkung der Alkylhaloide auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Aehnlich wirken Zinkchlorid oder Eisenchlorid. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot Al_2Cl_5$, die dann auf die Alkylhaloide einwirken. Es gelingt ohne Schwierigkeit, sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Aethylgruppen zu ersetzen (B. 14, 2624; 16, 1745). Zuweilen wirkt CS_2 als Verdünnungsmittel günstig (A. 235, 207):



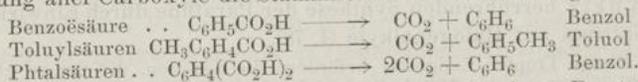
In ähnlicher Weise reagieren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Triphenylmethan) und die Säurechloride (s. Benzophenon und Acetophenon).

Abbaureaktionen: 5) Merkwürdigerweise eignet sich das Aluminiumchlorid ebenso gut zum Abbau der Alkylbenzole als zum Aufbau. So werden sowohl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid für sich, als auch besonders leicht beim Einleiten von HCl in das mit Aluminiumchlorid versetzte Polyalkylbenzol die Seitenketten als Chloralkyl abgespalten (A. 235, 177). Unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, mit Aluminiumchlorid die Seitenketten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs zu übertragen. Dabei werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen sowohl bei dem Aufbau als dem Abbau mittelst Aluminiumchlorid bevorzugt, wie es das folgende Reactionsschema veranschaulicht (Anschtz und Immen-dorff, B. 18, 657):



6) In ähnlicher Weise wirkt conc. Schwefelsäure zersplitternd und aufbauend (s. Duroi S. 39).

7) Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk (I, 77); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:



8), 9) und 10) Ersatz von anorganischen Resten in Substitutionsproducten von aromatischem Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff.

8) Behandeln von Diazoverbindungen mit Alkohol oder alkalischer Zinnoxidullösung (B. 22, 587). Für die Lösung von Constitutionsfragen gebührt dieser Reaction eine besondere Bedeutung. Man erhält die Diazoverbindungen aus Amidoverbindungen, diese aus Nitroverbindungen, den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe.

9) Behandeln von Sulfosäuren (s. d.) mit überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure, conc. Salzsäure oder Phosphorsäure bei 180°.

10) Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen mit Zinkstaub (Baeyer, A. 140, 295) oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ leicht, dagegen Diphenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$ nicht reducirt wird.

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, einige Polymethylbenzole: Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, auch Hexaäethylbenzol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und Aether. Sie sind selbst gute Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, die alsdann meist durch Petroläther ausgefällt werden können.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Durch Reductionsmittel, besonders HJ Säure, gehen die Alkylbenzole wie das Benzol selbst in hydroaromatische Kohlenwasserstoffe über (S. 2).

2) Sehr wichtig ist das Verhalten der Alkylbenzole bei der Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden nämlich die Seitenketten der Benzolhomologen in CO_2H Gruppen übergeführt. Die Zahl der entstandenen CO_2H Gruppen und ihre Stellung zueinander giebt Auskunft über die Zahl und Stellung der Alkoholradicale in dem oxydirten Benzolkohlenwasserstoff. Durch vorsichtige Oxydation, besonders mit MnO_4K , gelingt es, bei längeren Seitenketten Zwischenproducte zu erhalten, indem die Oxydation nach denselben Regeln erfolgt wie bei den Fettkörpern (vgl. Aromatische Carbonsäuren).

3) Chlor und Brom substituiren in der Kälte H Atome des Benzolrestes, in der Wärme H Atome der Seitenkette (s. Toluol u. S. 37).

4) Conc. Salpetersäure liefert Nitroverbindungen.

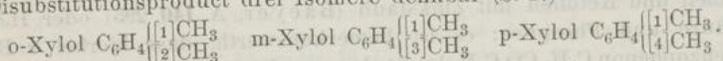
5) Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Alkylbenzole zu Sulfosäuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden können (vgl. Bildungsweise 9). Es beruht hierauf ein Ver-

fahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung.

6) Mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 geben die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde und Ketone (s. diese) gebildet werden.

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe, dem Toluol, ist der Theorie nach nur eine Modification denkbar und bekannt: die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig (S. 15).

Von dem Xylol oder Dimethylbenzol sind als von einem Disubstitutionsproduct drei Isomere denkbar (S. 17):



Isomer mit den drei bekannten Xylole ist das Aethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$.

Von der Formel C_9H_{12} sind schon 8 Isomere denkbar, die sämmtlich bekannt sind: 1) 3 Trimethylbenzole, 2) 3 Aethylbenzole, 3) 2 Propylbenzole: n-Propyl- und Isopropylbenzol.

Die Isomerieerscheinungen werden demnach bedingt durch die Stellung oder den Ort, die Zahl, die Homologie und Isomerie der Alkyle, die H substituierend in das Benzol eingetreten sind.

Constitution. Von den Synthesen der Alkylbenzole ist besonders die Fittig'sche Reaction (S. 33) zu Constitutionsschlüssen geeignet, weil bei ihr soweit bekannt keine intramolekularen Atomverschiebungen eintreten, also die Alkyle den Platz einnehmen, den vorher das Halogenatom einnahm. Ferner ist die Oxydation wichtig, um über Zahl und Stellung der Seitenketten zu entscheiden (s. oben).

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die wichtigsten Alkylbenzole:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	—	110,3 ⁰	0,8708 (13,1/4 ⁰)
Xylole, Dimethylbenzole	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$			
o-Xylol	—28 ⁰	142 ⁰	0,8932 (0 ⁰)
m-Xylol, Isoxylol	—54 ⁰	139 ⁰	0,8812 (0 ⁰)
p-Xylol	+15 ⁰	138 ⁰	0,8801 (0 ⁰)
Aethylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	—	134 ⁰	0,8832 (0 ⁰)
Trimethylbenzole	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$			
[1,2,3]=Hemimellitbol	—	175 ⁰	—
[1,2,4]=Pseudocumol	—	170 ⁰	—
[1,3,5]=Mesitylen	—	164,5 ⁰	0,8694 (9,8/4 ⁰)
Methylaethylbenzole	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$			
o- oder [1,2]-	—	159 ⁰	0,8731 (16 ⁰)
m- oder [1,3]-	—	159 ⁰	0,8690 (20 ⁰)
p- oder [1,4]-	—	162 ⁰	0,8652 (21 ⁰)

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
n-Propylbenzol . . .	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	—	158,5 ⁰	0,8810 (0 ⁰)
Isopropylbenzol . . .	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	—	153 ⁰	0,8798 (0 ⁰)
Tetramethylbenzol . . .	$C_6H_2(CH_3)_4$			
[1,2,3,4] = Prehmitol . . .		—4 ⁰	204 ⁰	—
[1,2,3,5] = Isoduro! . . .		—	196 ⁰	0,8961 (0/4 ⁰)
[1,2,4,5] = Duro! . . .		79 ⁰	190 ⁰	—
Cymol [1,4]-Methylisopropylbenzol . . .	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	—	175 ⁰	0,8723 (0 ⁰)
Pentamethylbenzol . . .	$C_6H(CH_3)_5$	53 ⁰	230 ⁰	—
Hexamethylbenzol . . .	$C_6(CH_3)_6$	164 ⁰	264 ⁰	—
Pentaethylbenzol . . .	$C_6H(C_2H_5)_5$	—	277 ⁰	0,8985 (19 ⁰)
Hexaethylbenzol . . .	$C_6(C_2H_5)_6$	129 ⁰	298 ⁰	—

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Stellungs-isomeren derselben Formel, also die drei Xylole, nahezu denselben Siedepunkt haben. Bei den Dimethylbenzolen siedet die o-Verbindung am höchsten, dann kommt die Metaverbindung, hierauf die p-Verbindung; dagegen schmilzt die p-Verbindung am höchsten. Von den Tetramethylbenzolen ist das Duro! bei gewöhnlicher Temperatur fest, ebenso Pentamethyl-, Hexamethyl- und Hexaethylbenzol.

Durch Eintritt einer Methylgruppe steigt bei den Methylbenzolen der Siedepunkt um etwa 24–30⁰; vgl. Toluol, Xylole, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Durch Eintritt von CH_3 in die Seitenkette steigt der Siedepunkt um etwa 24⁰; vgl. Toluol, Aethylbenzol, n-Propylbenzol.

Toluol $C_6H_5CH_3$, so genannt, weil es bei der trockenen Destillation des Tolubalsams entsteht, findet sich im Steinkohlentheer, begleitet von Thiotolen oder Methylthiophen (s. d.), und ist wie das Benzol für die Technik sehr werthvoll. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen:

1. Aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium.
2. Aus Benzol, Chlormethyl und Aluminiumchlorid.
3. Aus den Polymethylbenzolen und Aluminiumchlorid.
4. Aus den drei Toluylsäuren und den Methylpolycarbonsäuren durch Destillation mit Kalk u. s. w.

Durch Reduction geht das Toluol in *Hexahydrotoluol*, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoesäure, mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 und Wasser in Benzaldehyd über. Beim Nitriren liefert es o- und p-Nitrotoluol, beim Sulfuriren viel p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Säure.

Hervorzuheben ist die Einwirkung von Chlor auf Toluol. In

der Siedehitze wird ausschliesslich Wasserstoff der Seitenkette substituirt, und es entstehen: Benzylchlorid $C_6H_5CH_2Cl$,
Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$,
Benzotrichlorid $C_6H_5CCl_3$.

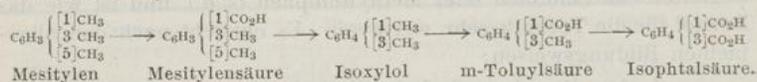
In der Kälte entstehen dagegen o- und p-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. Bei Gegenwart von Jod und $SbCl_5$ tritt das Chlor auch in der Siedehitze nur in den Kern ein (Beilstein und Geitner, A. 139, 331). Dagegen erleichtert etwas PCl_5 den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (A. 272, 150).

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} . Mit den drei Dimethylbenzolen ist das Aethylbenzol isomer. Von den drei im Steinkohlentheer vorkommenden Xylole ist das Iso- oder m-Xylol in grösster Menge vorhanden und technisch wichtig.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden o- und p-Xylol zu o- und p-Toluylsäure, diese schliesslich zu o- und p-Phtalsäure oxydirt. Metaxylole wird schwerer angegriffen. MnO_4K oxydirt die drei Xylole ebenfalls zu den entsprechenden Toluylsäuren und diese zu den entsprechenden Phtalsäuren. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das o- und m-Xylol zu Xylolsulfosäuren (S. 35), deren Salze und Sulfamide sich trennen lassen (B. 10, 1013; 14, 2625). Beim Destilliren von Rohxylole mit Wasserdampf geht p-Xylol zuerst über.

o-Xylol, entsteht auch aus o-Bromtoluol (S. 46), CH_3J und Natrium, mit MnO_4K oxydirt geht es in Phtalsäure über, von Chromsäure wird es wie viele o-Derivate verbrannt zu CO_2 und H_2O .

m-Xylol oder Isoxylole. Theoretisch wichtig ist die Entstehung des m-Xylole aus Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk. Durch diese Reaction ist das m-Xylol mit dem Mesitylen genetisch verknüpft, bei dem sich die [1,3,5]-Stellung der drei Methylgruppen nachweisen lässt. Damit ist für die durch Oxydation des m-Xylole entstehende Toluylsäure und Phtalsäure die m-Stellung erwiesen (S. 19):

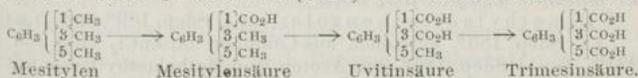


p-Xylol, entsteht auch durch Destillation von Campher mit $ZnCl_2$, ferner aus p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol, CH_3J und Na (B. 10, 1355). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zunächst p-Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit CrO_3 sofort Terephtalsäure. Es löst sich erst in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gut krystallisirenden Sulfosäure.

Aethylbenzol $C_6H_5CH_2CH_3$, kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor (B. 24, 1955). Es entsteht aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium, Benzol, Aethylbromid und Al_2Cl_6 (B. 22, 2662), sowie durch Reduction von Styrol $C_6H_5.CH=CH_2$. Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoesäure oxydirt; durch CrO_2Cl_2 entsteht Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} . Die Isomerie der 8 Verbindungen dieser Formel: 3 Trimethylbenzole, 3 Methyläthylbenzole und 2 Propylbenzole ist bereits erörtert (S. 36). Die physikalischen Constanten der 8 Kohlenwasserstoffe finden sich in der Zusammenstellung S. 36, 37.

Mesitylen, *symmetrisches Trimethylbenzol*, findet sich im Steinkohlentheer und entsteht, wie mehrfach erwähnt wurde, aus Aceton (Kane, 1837) oder Allylen mit conc. Schwefelsäure (S. 25). Der Beweis seiner symmetrischen Structur (S. 20) ist von grundlegender Bedeutung für die Ortsbestimmung der Benzolsubstitutionsproducte. Mit verdünnter Salpetersäure geht das Mesitylen in Mesitylsäure, Mesidinsäure oder Uvitinsäure (S. 25) und Trimesinsäure über:



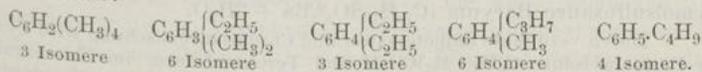
Pseudocumol, [1,3,4]-*Trimethylbenzol*, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten. Man trennt es vom Mesitylen mittelst der schweren Sulfosäure (B. 9, 258) und stellt es aus dieser wieder dar (S. 35). Es entsteht aus Brom-p-xyloil und 4-Brom-m-xyloil, was seine Constitution beweist.

Hemimellitrol = [1,2,3]-*Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer vor (B. 19, 2517), entsteht aus Isodurylsäure $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ und aus 2-Brom-m-xyloil mit CH_3J und Na. Die drei Aethyltoluole wurden aus den drei Bromtoluolen mit CH_3J und Na erhalten.

n-Propylbenzol entsteht aus Brombenzol, n-Propylbromid oder -jodid und Na, aus Benzylchlorid und Zinkaethyl und aus Benzol, n-Propylbromid und Al_2Cl_6 bei -2^0 (B. 24, 768).

Isopropylbenzol, *Cumol* $C_6H_5CH(CH_3)_2$, ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CO_2H$ mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthetisch aus Benzalchlorid und $Zn(CH_3)_2$ und aus Benzol, Isopropylchlorid oder -bromid und Al_2Cl_6 . Da beim Erwärmen n-Propylbromid durch Al_2Cl_6 in Isopropylbromid umgelagert wird, so entsteht bei der Al_2Cl_6 Synthese auch bei Anwendung von n-Propylbromid Isopropylbenzol, wenn man nicht in der Kälte arbeitet (s. o.). Im Thierkörper wird Cumol zu Propylphenol oxydirt (B. 17, 2551).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ lässt die Theorie 22 Isomere voraussehen:



a) **Tetramethylbenzole** $C_6H_2(CH_3)_4$, die drei theoretisch möglichen sind bekannt.

Durol = [1,2,4,5]- oder *symm. Tetramethylbenzol* findet sich im Steinkohlentheer (A. 18, 3034), entsteht aus α -Brom-pseudocumol und aus

4,6-Dibrom-m-xylol mit CH_3J und Na, aus Toluol und CH_3Cl und aus Penta- und Hexamethylbenzol mit Al_2Cl_6 . Durch Oxydation geht es in Durylsäure und Cumidinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ über, woraus sich seine symm. Constitution ergibt (B. 11, 31). Conc. Schwefelsäure verwandelt das Duroil in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Prehnitol, Pseudocumol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können. Aehnlich verhalten sich Pentamethyl- und Pentaethylbenzol.

Isoduroil = [1,2,3,5]- oder *unsymm. Tetramethylbenzol* entsteht aus Brommesitylen, CH_3J und Na (B. 27, 3441), woraus seine Constitution folgt; ferner aus Campher mit ZnCl_2 oder Jod (B. 16, 2259). Durch Oxydation liefert es 3-Isodurylsäure (B. 15, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

Prehnitol = [1,2,3,4]- oder *v-Tetramethylbenzol* entsteht aus 2-Brompseudocumol und aus 2,4-Dibrom-m-xylol, CH_3J und Na (B. 21, 2821). Durch Oxydation geht es in Prehnitylsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$ (B. 19, 1214) und Prehnitsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4$ über.

4 Dimethylaethylbenzole: [1,2,4] Sdep. 189⁰ und [1,3,4] Sdep. 184⁰, [1,4,3] Sdep. 185⁰, entstehen aus Campher mit ZnCl_2 oder Jod (B. 23, 988, 2349), [1,3,5] Sdep. 185⁰, aus Aceton und Methylaethylketon mit SO_4H_2 (B. 18, 666).

3 Diaethylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Aethylbenzoëssäuren, dann Phtalsäuren.

Methyl-n-propylbenzole: o- Sdep. 181⁰, m- Sdep. 177⁰, p- Sdep. 183⁰, entstehen aus o-, m-, p-Bromtoluol, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ und Na (B. 24, 443).

Methyl-isopropylbenzole: nur m- und p- bekannt, letzteres ist das wichtige Cymol. m-Methylisopropylbenzol findet sich im leichten Harzöl (A. 210, 10).

Cymol = [1,4]-Methylisopropylbenzol (s. Tabelle S. 37) findet sich im römischen Kümmelöl aus den Samen von *Cuminum Cuminum* neben Cuminaldehyd, im Oel aus den Samen des Wasserschierlings *Cicuta virosa*, im Oel von *Ptychotis ajowan*, im Thymianöl und im Eucalyptusöl von *Eucalyptus globulus*. Es entsteht: aus Thymol, Carvacrol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Campher mit P_2S_5 (B. 16, 791, 2259) oder P_2O_5 (A. 172, 307); aus Terpentingöl und anderen Terpenen unter Entziehung von 2H durch SO_4H_2 oder Jod. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ mit Zinkstaub, und aus Geraniol (I, 205). Synthetisch entsteht das Cymol aus p-Bromisopropylbenzol, CH_3J und Na, wodurch seine Constitution festgestellt ist (Widman, B. 24, 439, 970, 1362). Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch. Charakteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende cymolsulfosaure Baryum $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft zu Cuminsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ oxydirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht p-Tolylmethylketon (B. 19, 588; 20, R. 373).

Butylbenzole: n-Butylbenzol, Sdep. 180⁰. Isobutylbenzol, Sdep. 167⁰. Sec. Butylbenzol, Sdep. 171⁰. Tert. Butylbenzol, Sdep. 167⁰. Letzteres

wird
2412;

die fol

entsteh
 Al_2Cl_6 keton
kommt
entsteh
den k f

S. 37)

Erhitze

Bildun

säure

Durch

 $\text{C}_6(\text{CO}_2$

isoprop

 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}$

benzoës

Aethyl

[1,2,4,5]-

Tabelle

 Al_2Cl_6

und Br

kette e

27⁰, Sd

(15 mm

thylcty

36⁰, Sd

2

6 Aton

Benzol

kömmli

werden

aber a

als die

l

theils

wird von Brom im Sonnenlicht und in der Kälte nicht angegriffen (B. 23, 2412; 27, 1610).

Höhere Homologen des Toluols. Von diesen seien die folgenden erwähnt:

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$. **Pentamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht neben Hexamethylbenzol aus Toluol, Xylol, Mesitylen, CH_3Cl und Al_2Cl_6 (B. 20, 896). Verhalten gegen conc. SO_4H_2 s. Durol (S. 39).

[1,3,5]-**Diaethylmethylbenzol**, Sdep. 200° , aus Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure. [1,3]-**Methyl-tert.-butylbenzol**, Sdep. $185-187^\circ$, kommt vor in der Harzessenz, dem Destillationsproduct des Fichtenharzes, entsteht aus Toluol, Isobutylbromid und Al_2Cl_6 . Sein Trinitroderivat bildet den künstlichen Moschus (B. 27, 1606).

Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$. **Hexamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht durch Polymerisation von Crotonylen SO_4H_2 , durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 300° ; fernere Bildungsweise vgl. Durol und Pentamethylbenzol. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure $C_6(CO_2H)_6$ (*Mellithsäure*) oxydirt.

p-Di-n-propylbenzol, Sdep. 219° , aus p-Dibrombenzol, und p-n-Propylisopropylbenzol, Sdep. 212° , aus Cumylchlorid $ClCH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ mit $Zn(C_2H_5)_2$, liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure beide n-Propylbenzoesäure, isomer mit Cuminsäure. [1,3,5]-**Triäthylbenzol**, Sdep. 218° , aus Äthylmethylketon mit Schwefelsäure. [1,2,3,4]-**Tetraäthylbenzol**, Sdep. 251° . [1,2,4,5]-**Tetraäthylbenzol**, Schmp. $+13^\circ$, Sdep. 250° . **Pentaäthylbenzol** (s. Tabelle S. 37). **Hexaäthylbenzol** (s. Tabelle S. 37), aus C_6H_6 , C_2H_5Br und Al_2Cl_6 (B. 16, 1745; 21, 2819).

Nach der Fittig'schen Methode (S. 33) wurden von Brombenzol und Bromtoluol aus folgende Mono- und Dialkylbenzole mit langer Seitenkette erhalten: n-Octylbenzol, Sdep. 262° . Cetylbenzol $C_6H_5.C_{16}H_{33}$, Schmp. 27° , Sdep. 230° (15 mm). o-Methylcetylbenzol, Schmp. $8-9^\circ$, Sdep. 235° (15 mm). m-Methylcetylbenzol, Schmp. $10-12^\circ$, Sdep. 237° (15 mm). p-Methylcetylbenzol, Schmp. 27° , Sdep. 240° (15 mm). Octadecylbenzol, Schmp. 36° , Sdep. 249° (15 mm) (B. 21, 3182).

2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Halogensubstitutionsproducte des Benzols.

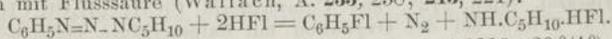
Als cyclisches Triolefin addirt das Benzol im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom, um damit in *Benzolhexachlorid* und *Benzolhexabromid* überzugehen, Körper, die als [Cyclohexan]-abkömmlinge später im Anschluss an das Hexahydrobenzol abgehandelt werden. Die am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome werden aber auch sehr leicht durch Chlor und Brom substituirt, leichter als die Wasserstoffatome der Paraffine.

Eigenschaften und Verhalten. Die Halogenbenzole sind theils farblose Flüssigkeiten, theils farblose krystallisirte Verbindungen.

dungen. Sie riechen schwach, aber nicht unangenehm. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in den anderen Lösungsmitteln und sind unzersetzt flüchtig. Von den Dihalogenbenzolen sind die Paraverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur fest, sie schmelzen höher als die Ortho- und Metaverbindungen, sieden jedoch niedriger.

Auffallend ist die innige Bindung der Halogenatome an den Benzolkern, sie treten nicht oder nur ungemein schwierig mit Alkalilauge (B. 18, 335; 20, R. 712), nicht mit Ammoniak, Cyankalium u. a. m. in Doppelzersetzung (vgl. dagegen die Halogenalkyle I, 98), wohl aber wirkt Natrium Halogen-entziehend besonders auf die Brom- und Jodbenzole, ein Verhalten, das für die Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen sehr wichtig ist (S. 33). Eigenthümlich ist die Reactionsfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodbenzol mit Piperidin unter Bildung von *Phenylpiperidin* (B. 21, 2279, vgl. auch Nitrohalogenbenzole S. 52). Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden die Halogenbenzole zu Benzol reducirt.

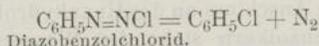
Fluorbenzole entstehen aus Benzodiazopiperididen durch Uebergiessen mit Flusssäure (Wallach, A. 235, 258; 243, 221):



Fluorbenzol C_6H_5Fl , Sdep. 85° , spec. Gew. 1,0236 ($20^{\circ}/4^{\circ}$), wurde auch durch Erhitzen von Fluorbenzoesäure mit Salzsäure erhalten.

p-Difluorbenzol $C_6H_4[1,4]Fl_2$, Sdep. 88° , spec. Gew. 1,11.

Chlorbenzole. Bildungsweisen. 1) Freies Chlor wirkt nur träge auf Benzol ein, man befördert die Einwirkung durch Jod, Molybdänchlorid $MoCl_5$ und dem besonders für diesen Zweck geeigneten Ferrichlorid. 2) Durch Phosphorpentachlorid wird die Hydroxylgruppe der freien Phenole selbst schwierig durch Chlor ersetzt; leichter findet dieser Ersatz in den Nitrophenolen statt. 3) Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzolen und aromatischen Halogenderivaten überhaupt beruht in der Umwandlung sog. Diazoverbindungen, die man aus den Amidoverbindungen darstellt, den Reductionsproducten der Nitroverbindungen. Bei diesen Reactionen tritt keine Atomverschiebung ein, sondern das Chlor tritt bei der geeigneten Zersetzung der Diazoverbindung an dieselbe Stelle, an der vorher die Diazo-, die Amido- und die Nitrogruppe stand:



Kennt man daher bei den Di- und Polysubstitutionsproducten die Constitution einer der in einander auf diese Weise übergehenden Verbindungen, so wird dadurch auch die Constitution der anderen bewiesen.

benzo
p-Chin
die D

greife
beim

subst
stituti
(B. 10

in der
1345).
benzol

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl	-45°	132°	1,128 (0°)
[1,2]-(o)-Dichlorbenzol . . .	$C_6H_4Cl_2$	—	179°	
[1,3]-(m)-Dichlorbenzol . . .	—	—	172°	
[1,4]-(p)-Dichlorbenzol . . .	—	+53°	172°	
[1,2,3]-(v)-Trichlorbenzol . .	$C_6H_3Cl_3$	16°	218°	
[1,2,4]-(as)-Trichlorbenzol . .	—	63°	213°	
[1,3,5]-(s)-Trichlorbenzol . . .	—	54°	208°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$	46°	254°	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrachlorbenz.	—	50°	246°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrachlorbenzol	—	137°	244°	
Pentachlorbenzol	C_6HCl_5	86°	276°	
Hexachlorbenzol	C_6Cl_6	226°	326°	

Bei dem Chloriren von Chlorbenzol entsteht vorzugsweise p-Dichlorbenzol und nur wenig o-Dichlorbenzol. p-Dichlorbenzol wird auch aus p-Chinon (s. d.) mit Phosphorpentachlorid erhalten. Kennzeichnend für die **Dichlorbenzole** ist ihr Verhalten beim Nitriren:

o-Dichlorbenzol liefert	[1,2]-Dichlor-4-nitrobenzol,	Schmp. 43°.
m-Dichlorbenzol „	[1,3]-Dichlor-4-nitrobenzol,	„ 32°.
p-Dichlorbenzol „	[1,4]-Dichlor-3-nitrobenzol,	„ 55°.

Hexachlorbenzol, Julin's Chlorkohlenstoff, ist auch bei der durchgreifenden Chlorirung vieler Alkylbenzole erhalten worden. Es tritt ferner beim Leiten von $CHCl_3$ und von C_2Cl_4 durch eine glühende Röhre auf.

Brombenzole werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorsubstitutionsproducte gewonnen, also 1) durch unmittelbare Substitution, vermittelt durch Bromüberträger, wie Aluminiumbromid (B. 10, 971); 2) aus Phenolen; 3) aus Diazoverbindungen (S. 42):

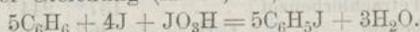
Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monobrombenzol	C_6H_5Br	-31°	155°	1,517 (0°)
[1,2]-(o)-Dibrombenzol . . .	$C_6H_4Br_2$	-1°	224°	2,003 (0°)
[1,3]-(m)-Dibrombenzol . . .	—	+1°	219°	
[1,4]-(p)-Dibrombenzol . . .	—	89°	219°	
[1,2,3]-(v)-Tribrombenzol . . .	$C_6H_3Br_3$	87°	—	
[1,2,4]-(as)-Tribrombenzol . . .	—	44°	275°	
[1,3,5]-(s)-Tribrombenzol . . .	—	119°	278°	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrabrombenzol	$C_6H_2Br_4$	—	—	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrabrombenz.	—	98°	329°	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrabrombenzol	—	175°	—	(B. 28, 191)
Pentabrombenzol	C_6HBr_5	260°	—	
Hexabrombenzol	C_6Br_6	üb.315°	—	

Von den Dibrombenzolen entsteht beim Bromiren des Benzols in der Hitze hauptsächlich die p- und nur wenig der o-Verbindung (B. 10, 1345). Kennzeichnend für die Dibrombenzole ist, wie bei den Dichlorbenzolen das Verhalten beim Nitriren:

o-Dibrombenzol liefert	[1,2]-Dibrom-4-nitrobenzol,	Schmp. 58°.
m-Dibrombenzol „ 1)	[1,3]-Dibrom-4-nitrobenzol,	„ 61°, Hauptprod.
„ 2)	[1,3]-Dibrom-2-nitrobenzol,	„ 82°, Nebenprod.
p-Dibrombenzol „	[1,4]-Dibrom-2-nitrobenzol,	„ 85°.

Die Entstehung der Tribrombenzole aus den drei Dibrombenzolen lehrte W. Körner zur Ableitung der Constitution der ersteren und letzteren verwerthen (S. 20). Das Hexabrombenzol entsteht auch durch Erhitzen von CBr_4 auf 300°.

Jodbenzole werden nach Kekulé durch Erhitzen (200°) von Benzol, Jod und Jodsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft für Benzol nach der Gleichung (A. 137, 161):

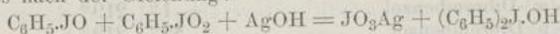


Häufiger sind dieselben aus den entsprechenden Amidoverbindungen mit Hülfe der Diazoverbindungen bereitet werden (S. 42):

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Jodbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	-30°	188°
[1,2]-(o)-Dijodbenzol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$	+27°	286°
[1,3]-(m)-Dijodbenzol	„	40°	285°
[1,4]-(p)-Dijodbenzol	„	129°	285°

Jodoso- und Jodobenzol. Diphenyljodoniumbase. Diese merkwürdigen Verbindungen sind von dem Phenyljodidchlorid ausgehend erhalten worden, in dem sich die beiden Chloratome an das Jod angelagert haben.

Phenyljodidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$, gelbe Nadeln, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ in CHCl_3 oder CCl_4 . Mit Alkalilauge geschüttelt liefert es Jodosobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$, eine amorphe, gegen 210° explodirende Substanz, die beim Kochen mit Wasser in Jodbenzol und Jodobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$ übergeht. Jodobenzol explodiert bei 227–230° (Willgerödt, B. 26, 357, 1307, vgl. 1354, 2118; 27, 1790). Schüttelt man eine innige Verbindung von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd so geht es nach der Gleichung:

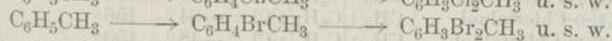
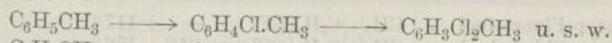


in Diphenyljodoniumhydroxyd $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.OH}$ über. Die freie Base ist noch nicht wasserfrei erhalten worden. Ihre wässrige Lösung reagiert stark alkalisch, hat aber beträchtlich schwächer basische Eigenschaften, als die Lösungen der Ammoniumbasen. Ihr jodwasserstoffsäures Salz, das Diphenyljodoniumjodid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.J}$, ist mit dem Jodbenzol polymer. Es bildet gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen und bei 175–176° schmelzen unter Bildung von Jodbenzol (V. Meyer, B. 27, 1592; 28, R. 80).

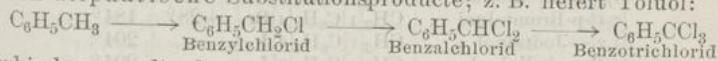
B. Halogenabkömmlinge der Alkylbenzole.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Benzol selbst, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod, MoCl_5 oder Fe_2Cl_6 , treten bei den Alkylbenzolen die Chlor- und Bromatome fast nur in den Benzolrest

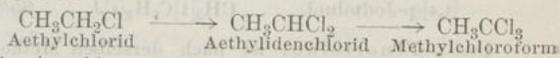
ein, es entstehen aromatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:



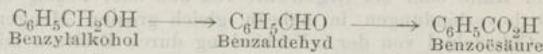
Dagegen wird beim Einleiten von Chlor und Brom in die siedenden Alkylbenzole fast nur Wasserstoff der Seitenkette ersetzt, es entstehen aliphatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:



Verbindungen, die dem:



entsprechen und im Anschluss an die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen:



abgehandelt werden, in die man sie leicht umwandeln, und aus denen man sie mit Phosphorpentachlorid darstellen kann.

Im Sonnenlicht wirken Chlor und Brom auch in der Kälte auf die aliphatische Seitenkette substituierend (B. 20, R. 530). Isopropylbenzol wird durch Chlor in der Siedehitze in p-Chlorisopropylbenzol umgewandelt (B. 26, R. 771).

Die beiden anderen Methoden, die für die Gewinnung von Halogenabkömmlingen des Benzols in Betracht kommen: Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Oxybenzole und Umwandlung entsprechender Diazoverbindungen, liefern im Benzolrest halogensubstituierte Alkylbenzole. Natürlich kann sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Rest desselben Alkylbenzols eine Substitution stattfinden. Immer sind die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome reactionsfähig, tauschen sich leicht gegen Radicale aus, während die in den Benzolrest eingetretenen Halogenatome eine sehr feste Bindung besitzen. Die aromatischen Monohalogenabkömmlinge der Alkylbenzole, besonders die Bromalkylbenzole, werden vielfach zum Aufbau höherer Alkylbenzole nach der von Fittig entdeckten Methode (S. 33) benutzt. Besonders wichtig für die Erkenntniss der Constitution ist die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen, wodurch man auch die in den Seitenketten etwa vorhandenen Halogenatome ermitteln kann (S. 36).

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

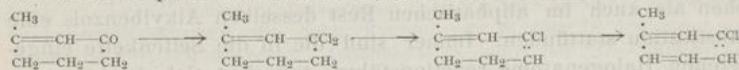
Von den ungemein zahlreichen, hierher gehörigen aromatischen Halogensubstitutionsproducten der Alkylbenzole mögen zunächst als einfachste Vertreter die Monohalogenoluole übersichtlich zusammengestellt werden:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
[1,4]-p-Fluortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Fl}$	—	117 ⁰
[1,2]-o-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Cl}$	—34 ⁰	156 ⁰
[1,3]-m-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Cl}$	—48 ⁰	150 ⁰
[1,4]-p-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Cl}$	+ 7 ⁰	163 ⁰
[1,2]-o-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Br}$	—26 ⁰	181 ⁰
[1,3]-m-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Br}$	—40 ⁰	183 ⁰
[1,4]-p-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Br}$	+28 ⁰	184 ⁰
[1,2]-o-Jodtoluol . .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{J}$	—	204 ⁰
[1,3]-m-Jodtoluol . .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{J}$	—	204 ⁰
[1,4]-p-Jodtoluol . .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{J}$	35 ⁰	211 ⁰

Das p-Fluortoluol ist nach derselben Methode wie das Fluorbenzol dargestellt worden. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder Fe_2Cl_6 entstehen Para- und Orthoverbindungen in nahezu gleich grossen Mengen. Man kann das p-Chlortoluol von der o-Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150⁰ trennen, wodurch die o-Verbindung in eine Sulfosäure übergeht.

Rein gewinnt man die sämtlichen Monochlor-, Monobrom- und Monojodtoluole durch Zersetzung der aus den drei Amidotoluolen oder Toluindinen erhaltenen Diazoverbindungen (S. 45). Leicht zugänglich sind o- und p-Toluidin aus den entsprechenden Nitrotoluolen (S. 52). Das m-Bromtoluol hat man auch so gewonnen, dass man Acet-p-toluidin bromirte zu m-Brom-acet-p-toluidin und hierauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte (S. 35).

Das m-Chlortoluol ist auch aus dem 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen (I, 319), in das der Methylendiacetessigester sich leicht umwandeln lässt, dargestellt worden, indem man zunächst mit Phosphorpentachlorid Tetrahydro-m-dichlortoluol bereitete, das sich in HCl und Dihydro-m-chlortoluol spaltet. Brom entzieht diesem Körper 2 Wasserstoffatome, es entsteht m-Chlortoluol (B. 27, 3019):



Geht man vom Aethylidendiacetessigester aus, so erhält man [1,3,5]-Chlor-m-xylol.

Die dem p-Jodtoluol entsprechende Jodoso- und Jodoverbindung ist bekannt (B. 26, 358; 27, 1903).

Für die Halogenoluole ist ihre Umwandlung in feste Nitrohalogenoluole und ihre Oxydation zu den Halogenbenzoë Säuren von bekannter Constitution kennzeichnend. Chromsäure oxydirt die m- und p-Halogenoluole zu den entsprechenden Carbonsäuren, sie verbrennt dagegen die o-Halogenoluole vollständig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium werden alle drei Isomere, auch die Orthoverbindungen, in Carbonsäuren übergeführt.

Aromatische Dihalogenoluole mit gleichartigem Halogen sind 6 Isomere möglich. Die 6 isomeren Dichlortoluole sind bekannt, sie sind isomer mit dem Benzalchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ und den drei Chlorbenzylchloriden $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$. Auch die 6 isomeren Dibromtoluole sind sämtlich dargestellt worden. Pentabromtoluol entsteht aus Suberan und Brom (S. 10).

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die leicht zugänglichen Bromderivate von Polymethylbenzolen:

atome,
durch
Duro

in der

Resten
bilden
Stickst
deriva
stickst
Grupp
Gener
aromat
den G
dungen
haltige
atome

Name	Schmp.	Sdep.
[1,2,4]-Brom-o-xylol	-2 ⁰	214 ⁰
[1,3,4]-Brom-m-xylol	-	203 ⁰
[1,4,2]-Brom-p-xylol	+9 ⁰	200 ⁰
Tribromhemimellithol (S. 36)	245 ⁰	—
[1,2,4,3]-Monobrompseudocumol (S. 36)	-	237 ⁰
[1,2,4,3,6]-Dibrompseudocumol	64 ⁰	293 ⁰
Tribrom-pseudocumol	224 ⁰	—
Monobrom-mesitylen (S. 36)	-1 ⁰	225 ⁰
Dibrom-mesitylen	+60 ⁰	285 ⁰
Tribrom-mesitylen	224 ⁰	—
Monobrom-prehnitol (S. 37)	30 ⁰	265 ⁰
Dibrom-prehnitol	210 ⁰	—
Monobrom-isodurolo (S. 37)	-	253 ⁰
Dibrom-isodurolo	209 ⁰	—
Monobrom-durolo (S. 37)	61 ⁰	262 ⁰
Dibrom-durolo	199 ⁰	317 ⁰
Brompentamethylbenzol	160 ⁰	289 ⁰

Bemerkenswerth ist ferner, dass conc. Schwefelsäure auch Bromatome, ähnlich wie Alkylgruppen (S. 34) zu übertragen vermag; so wird durch conc. Schwefelsäure Monobromdurolo zunächst in Dibromdurolo und Durolo umgewandelt (B. 25, 1526).

3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe,

in denen der stickstoffhaltige Rest durch Stickstoffbindung mit dem Benzolkern zusammenhängt.

Man kann diese Verbindungen nach der Zahl der in den Resten enthaltenen Stickstoffatome eintheilen. Die erste Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Gruppen nur ein Stickstoffatom enthalten. An die Spitze stellen wir die für die Benzol-derivate überhaupt so charakteristischen *Nitro*verbindungen, die stickstoffhaltigen Ausgangskörper zur Gewinnung der folgenden Gruppen. An sie reihen sich die *Amido*verbindungen, zu denen die Generatoren zahlreicher Theerfarbstoffe und therapeutisch wichtiger aromatischer Verbindungen gehören. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden die *Nitroso*- und die β -*Hydroxylamin*verbindungen.

Die zweite Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltigen Reste zwei und mehr miteinander verbundene Stickstoffatome enthalten. Zwei Stickstoffatome enthalten die *Nitroamine*,

die *Nitroso- β -hydroxylamine*, die *Nitrosamine*, die *Azoxyverbindungen*, die *Hydrazine*, die *Diazo-* und die *Azoverbindungen*. Drei Stickstoffatome enthalten die *Nitrosohydrazine*, die *Diazoamidverbindungen* und die *Azoimidverbindungen*; vier Stickstoffatome die *Diazohydrazido-* oder *Buzylenverbindungen* und die *Tetrazone*; fünf Stickstoffatome die *Disazoamidverbindungen*.

Die Kenntniss einiger dieser Körperklassen ist auch für die Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. Denken wir uns diese 17 Gruppen aromatischer Stickstoffverbindungen von den anorganischen Stickstoffverbindungen abgeleitet, deren Formel wir beim Ersatz der aromatischen Reste durch Wasserstoff erhalten, so kommen von den 17 Formeln sieben bereits in freiem Zustande oder in Form anorganischer Verbindungen bekannten Körpern zu, sie sind in der nachfolgenden Uebersicht fett gedruckt:

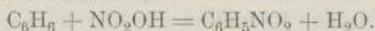
1. Nitroverbindungen	abgeleitet von	H.NO₂
2. Nitrosoverbindungen	" "	H.NO
3. β -Hydroxylaminverbindungen	" "	H.NHOH
4. Amidverbindungen	" "	H.NH₂
5. Nitroamine	" "	H.NH.NO₂
6. Nitroso- β -hydroxylamine	" "	H.N(OH).NO
7. Nitrosamine	" "	H.NH.NO
8. Azoxyverbindungen	" "	H.N^O-N.H
9. Hydrazine	" "	H.NH.NH₂
10. Diazoverbindungen	" "	H.N=N.OH
11. Azoverbindungen	" "	H.N=N.H
12. Nitrosohydrazine	" "	H.N(NO).NH₂
13. Diazoamidverbindungen	" "	H.N=N.NH₂
14. Azoimidverbindungen	" "	H.N^N_N
15. Diazohydrazo- oder Buzylenverb.	" "	H.N=N.NH.NH₂
16. Tetrazone	" "	H.NH.N=N.NH.H
17. Disdiazamidverbindungen	" "	H.N=N.NH.N=N.H

Die ersten drei Gruppen werden in der vorstehenden Reihenfolge abgehandelt. An die β -Hydroxylamine (3) schliessen sich die Nitroso- β -hydroxylamine (6). Es folgen die Amidverbindungen (4), die Nitrosamine (7), die Nitroamine (5), die Diazoverbindungen (10), die Diazoamido- (13), die Disdiazamido- (17) und die Azoimidverbindungen (14). Hieran reihen sich die Azoxy- (8) und Azoverbindungen (11). Den Schluss bilden die Hydrazine (9), die Nitrosohydrazine (12), die Tetrazone (16) und Diazohydrazo- oder Buzylenverbindungen (15). Für diese Anordnung sind die genetischen Be-

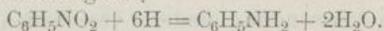
ziehungen der einzelnen Körperklassen zueinander maassgebend, die vor den rein systematischen den Vorrang beanspruchen.

1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Das Benzol und die Alkylbenzole, die am Kern stehende Wasserstoffatome enthalten, geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroderivate:



In diesen mehr oder weniger gelblich gefärbten Verbindungen ist der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Bindung, wie im Nitromethan, denn es entstehen durch Reduction Amidverbindungen:



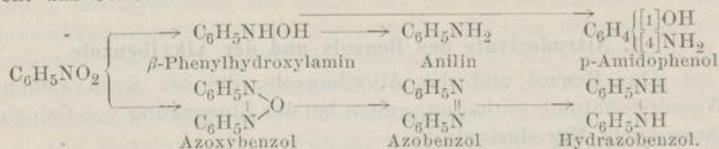
In dem vorhergehenden Abschnitt wurde mitgeteilt, dass man durch Chlor und Brom sämtliche Wasserstoffatome des Benzols ersetzen kann. Anders ist es bei der Einführung der Nitrogruppen. Leicht lassen sich die beiden ersten Nitrogruppen einführen, schwer die dritte, und es ist nicht gelungen, mehr als drei Nitrogruppen mit einem Benzolrest zu verbinden.

Energischer als Salpetersäure wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere Wasser entziehend wirkt; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigte Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar. Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen erklärt sich durch die Annahme einer Addition der Salpetersäure an doppelte Bindungen des Benzolringes und Abspaltung von salpetriger Säure einer- und Wasser andererseits (B. 24, R. 721). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt die Nitrogruppe bei Alkylbenzolen in die aliphatische Seitenkette. Die so entstehenden Verbindungen werden später im Anschluss an die entsprechenden Alkohole abgehandelt (B. 27, R. 193).

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrokohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser, aber sie sind in concentrirter Salpetersäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. a. m. Die Nitroproducte zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate.

Besonders wichtig ist die leichte Reduktionsfähigkeit der Nitroverbindungen. Als Zwischenproducte der Reduction zu Amidoverbindungen hat man die β -Phenylhydroxylamine (S. 54) festgehalten. Wie zwei Ketonmoleküle bei der Reduction zu einem Pinakonmolekül zusammentreten, so vereinigen sich bei der Reduction mit alkoholischer Kalilauge zwei Nitrobenzolmoleküle unter Sauerstoffabgabe zu Azoxybenzol, das leicht zu Azo- und Hydrazobenzol

reducirt werden kann. Diese genetischen Beziehungen veranschaulicht das Schema:



Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrokörper entstehen Amidophenole durch Umlagerung der unbeständigen β -Phenylhydroxylamine.

Die leichte Reducirbarkeit der Nitroverbindungen zu Körpern, von welchen viele vor allem in der Theerfarbenfabrikation die mannigfaltigste Verwendung finden, verschaffen ihnen die Bedeutung wichtiger und unentbehrlicher Zwischenproducte.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung werden die Polynitrokohlenwasserstoffe in Polynitrophenole umgewandelt.

Nitrobenzole. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte der bekannten sechs Nitrobenzole enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+3°	205°
[1,2]-, o-Dinitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	116°	319° (773 mm)
[1,3]-, m-Dinitrobenzol	90°	303° (771 mm)
[1,4]-, p-Dinitrobenzol	172°	299° (777 mm)
[1,2,4]-, as-Trinitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	57°	—
[1,3,5]-, s-Trinitrobenzol	121°	—

Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ wurde 1834 von Mitscherlich (Pogg. Ann. 31, 625) entdeckt bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Anilin (S. 59). Technisch wird es in grossem Maassstabe dargestellt und meist auf Anilin und auf Azobenzol verarbeitet. Zur technischen Darstellung des Nitrobenzols lässt man unter Rühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu Benzol fliessen, das sich in gusseisernen Cylindern befindet (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers).

Das Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die ähnlich wie Benzaldehyd oder Bittermandelöl riecht, in verdünnter wässriger Lösung süss schmeckt (B. 27, 1817), das spec. Gew. 1,20 bei 20° besitzt und giftig wirkt, besonders wenn der Dampf eingeathmet wird. Ausser in der Farbentechnik wird das Nitrobenzol auch in der Riechstofftechnik verwendet, um Seifen den Geruch nach Bittermandelöl zu ertheilen (*unächt*es Bittermandel-

öl, *Mirbanöl*). Im Laboratorium dient es manchmal als Lösungsmittel. Das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduction wurde oben bereits besprochen (S. 49); das technisch wichtigste Product derselben ist das Anilin (S. 58). Das Nitrobenzol dient bei verschiedenen wichtigen Reactionen als Oxydationsmittel (s. *Rosanilin* und *Chinolin*).

Dinitrobenzole $C_6H_4(NO_2)_2$: Schmp. und Sdep. s. o. Kocht man Benzol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt kurze Zeit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Dinitrobenzol neben der in Alkohol leichter löslichen o- und p-Dinitroverbindung (B. 7, 1372). Die Metaverbindung wird in der Farbstofftechnik zur Bereitung von m-Phenylendiamin verwendet.

Das p-Dinitrobenzol gewinnt man auch aus dem p-Chinondioxim (s. d.) durch Oxydation, das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der m-Dinitrobenzolvereitung durch Lösen in dem zweifachen Gewicht siedender Salpetersäure und Eingiessen in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure, wodurch sich das o-Dinitrobenzol in Krystallen abscheidet (B. 26, 266).

Die Dinitrobenzole sind der halbseitigen Reduction fähig zu Nitroanilinen (s. d.), die den genetischen Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dibrombenzolen und den Benzoldicarbonensäuren oder Phtalsäuren vermitteln (S. 20).

Ortho-dinitrobenzol krystallisirt in Tafeln, liefert mit Natronlauge gekocht o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt o-Nitranilin; ähnlich verhalten sich andere aromatische o-Dinitroverbindungen.

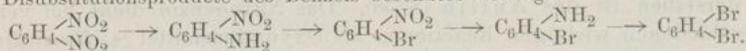
Meta-dinitrobenzol bildet mit Ferridcyankalium und Natronlauge erwärmt α - oder [1,OH,2,4]-Dinitrophenol und β - oder [1,OH,2,6]-Dinitrophenol. Durch alkoholisches Cyankalium wird eine NO_2 Gruppe durch Aethoxyl ersetzt unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyangruppe: es entsteht [2]-Nitro-[6]-aethoxybenzonitril (B. 17, R. 19).

Para-dinitrobenzol, farblose Nadeln. m- und p-Dinitrobenzol liefern mit Naphtalin additionelle Verbindungen (B. 16, 234). Durch Erhitzen der Dinitrobenzole mit Chlor oder Brom auf 200° werden die Nitrogruppen ganz oder theilweise durch Halogene ersetzt (B. 24, 3749).

Trinitrobenzole. Schmp. s. o. [1,3,5]-, s-Trinitrobenzol entsteht aus m-Dinitrobenzol, [1,2,4]-, as-Trinitrobenzol aus p-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure auf 180° . Das s-Trinitrobenzol lässt sich zu Pikrinsäure oder [1,OH,2,4,6]-Trinitrophenol oxydiren; das s-Trinitrobenzol bildet mit Anilin, Naphtalin u. a. m. additionelle Verbindungen (B. 13, 2346; 16, 234).

Nitrohalogenbenzole. Bildungsweisen: 1) Beim Nitriren von Cl-, Br-, J-benzol entstehen überwiegend p- neben o-Mononitrohalogenbenzolen. 2) Durch Behandeln der Dinitrobenzole mit Brom oder Chlor kann eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt werden. 3) Oder man verwandelt die Dinitrobenzole in Nitraniline und ersetzt die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene. 4) Die Nitrophenole liefern mit PCl_5 Chlornitrobenzole.

Die Halogennitrobenzole vermitteln den Uebergang von den Dinitro-, Nitroamido-, Diamido- zu den Halogenamido- und Dihalogenbenzolen, sie sind daher für die Erkenntniß der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Disubstitutionsproducte des Benzols besonders wichtig:



Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren Mononitrochlor-, brom- und jodbenzole angegeben:

	[1,2]	[1,3]	[1,4]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$	32,5°	44,4°	83°
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2)$	41,5°	56°	126°
$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{NO}_2)$	49°	33°	171°

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7°, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2° schmelzende stabile Modification.

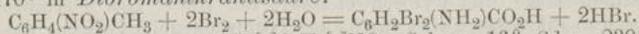
Von den zahlreichen bekannt gewordenen Nitrohalogenbenzolen sei noch das in drei einander sehr ähnlichen Modificationen erhaltene [1,Cl,3,4]-Dinitrochlorbenzol, Schmp. 36,3°, 37° und 38°, hervorgehoben (B. 9, 760) und das

[1,3,5,4,Cl]-Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_3$, Schmp. 83°, aus Pikrinsäure mittelst PCl_5 . Giebt mit wässrigem Ammoniak Pikramid $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_3$; beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure. In einem Monohalogennitrobenzol wird das Halogen immer leichter austauschbar, je mehr NO_2 Gruppen eintreten. Pikrylchlorid nähert sich in seinem Verhalten den Säurechloriden.

Nitrotoluole. [1,2]-, o-Nitrotoluol $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NO}_2$, Schmp. 10,5°, Sdep. 218°, und [1,4]-, p-Nitrotoluol $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}_2$, Schmp. 54°, Sdep. 230°, entstehen durch Nitriren von Toluol, sie werden durch fractionirte Destillation getrennt und liefern reducirt die technischen wichtigen Tolidine. Nitritt man bei -55°, so entsteht 5,5 mal so viel p- als o-Nitrotoluol (B. 26, R. 362), auch bei höherer Temperatur wird mit rauchender Salpetersäure vorherrschend p-Nitrotoluol erhalten, während Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur gegen 66 pct. o-Nitrotoluol liefert.

Bei weiterer Nitrierung von o- und p-Nitrotoluol entstehen: [2,4]-Dinitrotoluol, Schmp. 70°, [2,5]-Dinitrotoluol, Schmp. 48° (B. 21, 433; 22, 2679) und [2,4,6]-Trinitrotoluol, Schmp. 82°.

Sehr merkwürdig ist die Umwandlung von o-Nitrotoluol durch Brom bei 170° in *Dibromanthranilsäure*:



[1,3]-, m-Nitrotoluol $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NO}_2$, Schmp. 16°, Sdep. 230°, entsteht, wenn man Acet-p-toluidin $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NHCOCH}_3$ nitriert und die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt (B. 22, 831). Bei weiterer Nitrierung von m-Nitrotoluol entsteht [3,4]-Dinitrotoluol, Schmp. 61°, und [3,5]-Dinitrotoluol, Schmp. 92° (B. 27, 2209).

Nitroproducte anderer Alkylbenzole. Bei der Leichtigkeit, mit der die aromatischen Nitroverbindungen entstehen, eignen sich viele zur Erkennung und zum Nachweis ihrer Grundkohlenwasserstoffe. Einige derselben werden im Nachfolgenden zusammengestellt:

[4]-Nitro-o-xylol $\text{NO}_2[4]\text{C}_6\text{H}_3[1,2](\text{CH}_3)_2$, Schmp. 29° (B. 17, 160; 18, 2670).
 [2,4]-Dinitro-m-xylol, Schmp. 82°. [2,6]-Dinitro-m-xylol, Schmp. 93°.
 [2,4,6]-Trinitro-m-xylol, Schmp. 182° (B. 17, 2424).
 [2]-Nitro-p-xylol, Sdep. 239° (B. 18, 2680). [2,6]-Dinitro-p-xylol, Schmp. 123° und [2,3]-Dinitro-p-xylol, Schmp. 93°, bilden eine Doppelverbindung vom Schmp. 99° (B. 15, 2304). [2,3,6]-Trinitro-p-xylol, Schmp. 137° (B. 19, 145).
 Nitromesitylen $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_2[1,3,5](\text{CH}_3)_3$, Schmp. 44°. Dinitromesitylen, Schmp. 86°. Trinitromesitylen, Schmp. 232°.
 [3,5,6]-Trinitro-pseudocumol $(\text{NO}_2)_3[3,5,6]\text{C}_6[1,2,4](\text{CH}_3)_3$, Schmp. 185°.
 [4,5,6]-Trinitro-v-trimethylbenzol $(\text{NO}_2)_3[4,5,6]\text{C}_6[1,2,3](\text{CH}_3)_3$, Schmp. 209° (B. 19, 2517).
 Nitrorehnitol $\text{NO}_2[5]\text{C}_6\text{H}[1,2,3,4](\text{CH}_3)_4$, Schmp. 61° (B. 21, 905). Dinitrorehnitol, Schmp. 178°. Dinitro-isodural $(\text{NO}_2)_2[4,6]\text{C}_6[1,2,3,5](\text{CH}_3)_4$, Schmp. 156°. Dinitrodural $(\text{NO}_2)_2[3,6]\text{C}_6[1,2,4,5](\text{CH}_3)_4$, Schmp. 205°.
 [2,4,6]-Trinitro- η -butyltoluol $(\text{NO}_2)_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}[1]\text{CH}_2[3]\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Schmp. 96–97°, riecht intensiv nach Moschus und wird als künstlicher Moschus in den Handel gebracht (B. 24, 2832).

Substitutionsregelmässigkeiten.

Bildung der Diderivate. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und von Toluol werden fast nur p- und o-Derivate gebildet, während beim Nitriren von Benzol hauptsächlich m-Dinitrobenzol entsteht. Wie Toluol verhalten sich Phenol, Anilin u. a. m.: es entstehen zunächst p- und o-Derivate. Hauptsächlich m-Verbindungen liefern dagegen Benzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, Benzoësäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, Benzonitril $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$, Acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und einige andere Verbindungen mit sog. negativen Seitengruppen. Die in den Monoderivaten vorhandenen Substituenten üben also einen bestimmenden Einfluss aus auf den Ort, an dem die weitere Substitution stattfindet. Dabei ist es nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einführt. Aus Chlorbenzol entsteht beim Nitriren hauptsächlich p-Nitrochlorbenzol, während beim Chloriren von Nitrobenzol hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol erhalten wird.

Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Radicalgrösse der Substituenten s. B. 23, 130.

Regel von Crum Brown und J. Gibson: Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution o- und p-Derivate, im anderen Fall m-Derivate (B. 25, R. 672).

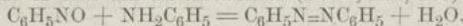
Bildung der Triderivate. Bei dem weiteren Substituieren: Chloriren, Nitriren der Ortho- und Para-derivate treten die substituierenden Gruppen in die Para- resp. Orthostellung, so dass aus den Diderivaten [1,2] und [1,4] dieselben Triderivate [1,2,4] gebildet werden (A. 192, 219).

Aus den Meta-diderivaten [1,3] werden [1,3,4]- und [1,2,3]-Triderivate erhalten. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter, wie in *m*-Dinitrobenzol, so entstehen [1,3,5]-Derivate.

Bildung der Tetraderivate. Wird ein unsymm. Triderivat [1,2,4] weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate [1,2,4,6] gebildet. Aus Anilin $C_6H_5.NH_2$, Phenol $C_6H_5.OH$ etc. entstehen Trichlor- und Trinitrokörper, wie $C_6H_2Cl_3.NH_2$ und $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ [1,2,4,6] $-NH_2$ oder $-OH$ in [1], in denen die eingetretenen Gruppen sich zueinander in der Metastellung [2,4,3 = 1,3,5] befinden. Eliminiert man in ihnen die Gruppen OH und NH_2 , so erhält man symm. Triderivate $C_6H_3X_3$ [1,3,5].

2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Mononitrosobenzol $C_6H_5.NO$, Schmp. 68° , entsteht 1) durch Oxydation von Diazobenzolchlorid in eiskalter alkalischer Lösung, mit Ferridcyankalium oder MnO_4K neben Diazobenzolsäure, Azobenzol und Diphenyl. 2) Aus Diazobenzolperbromid beim Behandeln mit Alkalien (B. 27, 1273). 3) Durch Destillation von Azoxybenzol (B. 27, 1182). Es bildet farblose Krystalle, die unzersetzt zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, sehr flüchtig sind und sich auch mit grüner Farbe lösen, z. B. in Aether. Mit Anilin in Eisessig setzt es sich um zu Azobenzol (B. 26, 473, 483):



p-Dinitrosoderivate entstehen durch Oxydation der *p*-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, z. B.:

p-Dinitrosotoluol $CH_3[1]C_6H_3[2,5](NO)_2$, Schmp. 133° , aus Tolu chinondioxim $CH_3C_6H_3(NO)_2$, gelbe, erstickend chinonartig riechende Nadeln, die durch rauchende Salpetersäure in *p*-Dinitrotoluol, durch salzsaures Hydroxylamin in Tolu chinondioxim umgewandelt werden (B. 21, 734, 3319).

3. β -Alphyhydroxylamine.

β -Phenylhydroxylamin $C_6H_5.NHOH$, Schmp. 81° , entsteht durch Reduction von Nitrosobenzol, durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Wasser auf Nitrobenzol, in letzterem Falle neben Anilin, Azoxybenzol und Azobenzol (B. 27, 1432). Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Durch den Luftsauerstoff wird es in wässriger Lösung rasch zu Azoxybenzol, durch Schwefelsäure und Bichromat zu Nitrosobenzol oxydiert. Mineralsäuren lagern das β -Phenylhydroxylamin in *p*-Amidophenol um. Chlorhydrat, weisse Krystallflocken aus Aether gefällt.

β -o-Tolyhydroxylamin, Oel. **β -m-Tolyhydroxylamin**, Schmp. 68° . **β -p-Tolyhydroxylamin**, Schmp. 94° , geht mit heisser, verdünnter Schwefelsäure in Berührung in *p*-Toluhydrochinon über. Durch Oxydation geben die drei β -Tolyhydroxylamine die entsprechenden Nitroverbindungen (B. 28, 245, R. 156).

4. Nitroso- β -alphyhydroxylamine¹⁾.

β -Phenylhydroxylnitrosamin $C_6H_5N(OH).NO$, Schmp. 59° , isomer mit Diazobenzolsäure (S. 84), entsteht aus der eiskalten salzsauren β -Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitritlösung (B. 27, 1548).

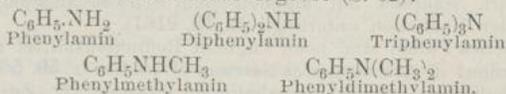
¹⁾ Alphyl abgekürzt statt Alkylphenyl $C_nH_{2n+1}C_6H_4$ (Bamberger).

5. Amidoderivate oder Aniline.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoff durch Amidogruppen von dem Benzol und den Alkylbenzolen ab:



Andererseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniak auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergibt (S. 62):



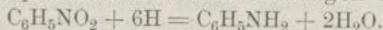
Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.NH}_2$ Benzylamin, welche im Anschluss an die entsprechenden Alkohole betrachtet werden.

A. Primäre Phenylamine.

Bildungsweisen der primären Amine, deren Amidogruppen mit dem Benzolkern verbunden sind, die wir als primäre Phenylamine bezeichnen:

I. Reductionsreactionen:

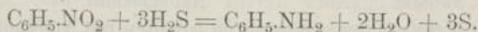
1) Diese Amidoderivate werden fast ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt:



Als Zwischenproducte der Reduction werden unter geeigneten Bedingungen die β -Phenylhydroxylamine erhalten (S. 54).

Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

a) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

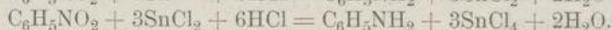


Bei den Polynitroverbindungen wird leicht nur eine Nitrogruppe in dieser Weise reducirt, es entstehen Nitroamidoverbindungen.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im anderen Falle wird Chlor oder die Nitrogruppe durch Schwefel oder SH ersetzt (B. 11, 1156, 2056).

b) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (A. W. Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp 1852). Letztere Methode: Eisen und Salzsäure, wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin, o- und p-Toluidin angewandt. Die Erklärung des Verlaufes dieser Reaction vgl. bei Anilin S. 59.

c) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (Roussin) oder Essigsäure (B. 15, 2105); oder einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:



Die letztere Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen dienen. Versetzt man die alkoholische Lösung einer Polynitroverbindung mit einer alkoholischen salzsauren Lösung der berechneten Menge SnCl_2 , so hat man es in der Hand, eine schrittweise Reduction herbeizuführen. Bei *o*-, *p*-, [2,4]-Dinitrotoluol wird auf diese Weise die [4]- NO_2 -Gruppe reducirt, während mit alkoholischem Schwefelammonium die [2]- NO_2 -Gruppe der Reduction unterliegt (B. 19, 2161).

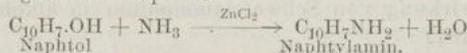
In manchen Fällen sind noch folgende Reductionsmittel mit Vortheil verwendet worden: d) Arsenigsäures Natrium (J. pr. Ch. [2] 50, 563), e) Zinkstaub in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung. f) Zur Reduction wasserlöslicher Nitrokörper dient Ferrosulfat mit Barytwasser (B. 24, 3193) oder Ammoniak (B. 15, 2294).

2) Durch Reduction von Nitrosoverbindungen, s. Nitrosobenzol (S. 54) und Nitrosodimethylanilin (S. 80).

3) Durch Reduction von Hydrazoverbindungen und Hydrazinen (s. d.).

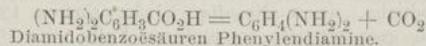
II. Austauschreactionen: 4) Durch Ersatz eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe, einer Hydroxyl- oder Alkoxygruppe durch die Amidogruppe. Diese Reactionen haben vorzugsweise Bedeutung für die Bereitung substituirtter primärer Phenylamine, denn die Monohalogen-derivate, Mononitrokohlenwasserstoffe und Phenole liefern mit Ammoniak erhitzt nur Spuren der Amidoderivate. Dagegen reagieren diese Körpergruppen um so leichter, je mehr Nitrogruppen ausserdem eingeführt sind. [1,2]-Chlor-, Bromnitrobenzol, [1,2]-Dinitrobenzol, [1,2]-Nitrophenol und seine Alkylester, [1,4]-Chlor- und Bromnitrobenzol, [1,4]-Nitrophenol und seine Alkylester geben mit Ammoniak erhitzt Nitroamidoverbindungen. Die [1,3]- oder Metaverbindungen reagieren nicht (B. 21, 1541; A. 174, 276).

Phenole können unmittelbar in primäre (und secundäre) Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ auf 300–350° (B. 16, 2812; 17, 2535; 19, 2916; 20, 1254) umgewandelt werden. Leichter als die Phenole reagieren die Naphtole:

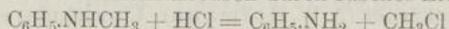


5) Durch Erhitzen der sulfonsauren Alkalien mit Amidnatrium NH_2Na (B. 19, 902).

III. Abspaltungsreactionen: 6) Durch Erhitzen von Amidocarbonsäuren:



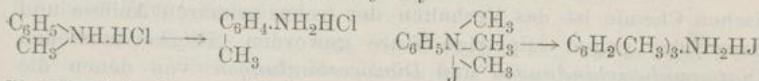
7) Durch Erhitzen von secundären und tertiären Aminen mit Salzsäure und aus Ammoniumbasen durch rasches Erhitzen für sich:



IV. Kernsynthesen:

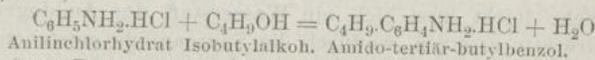
8) Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl, so entsteht zum Theil salzsaures Monomethylanilin, das sich bei höherer Temperatur

spaltet in Chlormethyl und Anilin (s. o.), bei noch höherer Temperatur (340°) wird durch Chlormethyl Wasserstoff im Benzolrest durch Methyl ersetzt, es entsteht Toluidinchlorhydrat; aus Phenyltrimethylammoniumjodid entsteht Mesidinjodhydrat:

Phenylmethylamin-
chlorhydratToluidin-
chlorhydratPhenyltrimethyl-
ammoniumjodid

Mesidinjodhydrat.

Auf diesem Wege kann man secundäre und tertiäre aromatische Basen in isomere primäre verwandeln. Statt der halogenwasserstoffsauren Salze der secundären und tertiären Basen kann man auch Salze primärer Basen mit geeigneten Alkoholen auf 300° erhitzen (B. 13, 1729):



Anilinchlorhydrat Isobutylalkoh. Amido-tertiär-butylbenzol.

Oder freie Basen mit Paraffinalkoholen und Chlorzink auf 250° (B. 16, 105).

Eigenschaften und Umwandlungen der Phenylamine.

Die primären Amine sind eigenthümlich und nicht unangenehm riechende, farblose Verbindungen, die sich unter gewöhnlichem Druck unzerstört destilliren lassen. In Beziehung auf Salzbildung sind sie den Alkylaminen ähnlich (I, 163), allein sie sind weit schwächere Basen als die primären Alkylamine, sie reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser wenig löslich, aber mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$, werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig. Die Verbindungen nähern sich in ihrem chemischen Verhalten den Carbonsäureamiden, wie die ihnen entsprechenden Oxyverbindungen Säuren sind.

Als Typus primärer Phenylamine wird das Anilin eingehend abgehandelt werden.

Einige allgemeine Reactionen der Amidogruppe sind die folgenden:

1) Alkalimetalle lösen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung. Aus Anilin entstehen *Anilinkalium* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ und *Anilindikalium* $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$ (S. 60).

2) Halogenalkyle verbinden sich mit den Anilinen schliesslich zu *quaternären Ammoniumverbindungen* (I, 164).

3) Mit je einem Molekül eines Aldehydes verbinden sich unter

Wasseraustritt ein oder zwei Moleküle eines primärenamins (B. 25, 2020). Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv roth gefärbte Verbindungen.

4) Ausserordentlich wichtig für die Entwicklung der aromatischen Chemie ist das Verhalten der freien primären Aniline und ihrer Salze gegen salpetrige Säure geworden. Hierbei entstehen *Diazoamidverbindungen* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren die Zwischenglieder bei der Umwandlung der Nitro- und Amidoverbindungen in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte geworden sind.

5) Gegen Thionylchlorid verhalten sich die primären Aniline wie die primären aliphatischen Amine (I, 165); es entstehen *Thionylaniline*.

6) Sehr leicht lässt sich ein Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste ersetzen, wodurch die Säureanilide entstehen, die den Säureamiden entsprechen (I, 164). Besonders häufig werden die meist gut krystallisirenden Acetverbindungen dargestellt (S. 60, 61 u. a.).

7) Wie die primären aliphatischen Amine (I, 165), so liefern auch die primären Aniline mit Chloroform und Alkalilauge: *Carbylamine* (I, 232).

8) Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären Aniline unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu *Dialphylsulfoharnstoffen*, während die primären aliphatischen Amine *Alkyldithiocarbaminsäuren* liefern (I, 165).

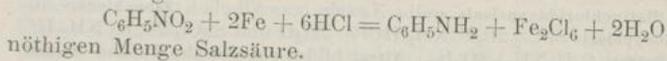
9) Bedeutungsvoll für die Entwicklung der Chinolinchemie ist die Synthese des *Chinolins* (s. d.) und anderer, Chinolinkerne enthaltender Basen beim Erhitzen von Anilin und anderen primären aromatischen Basen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol.

10) Primäre aromatische Basen liefern mit α -Halogenketoverbindungen erhitzt *Indole* (s. d.), zuweilen neben *Dihydropyrazinderivaten* (s. d.).

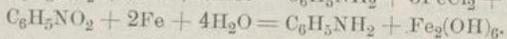
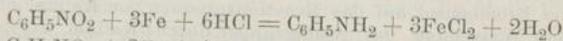
Anilin, *Phenylamin*, [*Aminophen*], [*Aminobenzen*] $C_6H_5NH_2$, Schmp. -8° , Sdep. 184° , spec. Gew. 1,0361 bei 0° , ist ein schwach aromatisch riechendes Oel, das sich in 31 Theilen Wasser von $12,5^\circ$ löst (B. 10, 709).

Geschichte. Das Anilin wurde 1826 durch Destillation des Indigo von Unverdorben entdeckt und *Krystallin* genannt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze halber. 1834 fand es Runge im Steinkohlentheeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalklösung den Namen *Kyanol*. 1851 stellte Fritsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, die er Anilin nannte von dem Namen *Indigofera anil* der Indigopflanze. In demselben Jahre 1841 bereitete Zinin das „Benzidam“ durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Basen bewies A. W. Hofmann 1843 (A. 47, 37).

Technisch wird das Anilin in grossem Maassstab erhalten durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und etwa $\frac{1}{40}$ der nach der Gleichung:



Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur FeCl_2 und es erfolgt bei Gegenwart von Eisenchlorür eine Reduction des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser, indem das Eisenchlorür als Ueberträger dient. Das fein vertheilte feuchte Metall ist das unmittelbar reducierend wirkende Agens (B. 27, 1436, 1815):



Durch welche Mittel man ausserdem das Nitrobenzol zu Anilin reduciren kann, ist oben S. 55 auseinandergesetzt. Auch ist bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 55, 56) für primäre Phenylamine das Anilin meist als Beispiel gewählt. Dasselbe ist der Fall gewesen bei den Umwandlungsreactionen der primären Phenylamine: der Einwirkung von Alkalimetallen, Halogenalkylen, Aldehyden, salpetriger Säure, Thionylchlorid, bei der Säureanilidbildung, dem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkalilauge, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol u. a. m. (vgl. S. 57, 58). Das leicht zugängliche Anilin ist kaum weniger als das Ammoniak selbst in Reactionen eingeführt worden und wir werden ihm bei zahlreichen aromatischen Verbindungen als Generator begegnen. Trotz seiner schwach basischen Eigenschaften fällt es Zink-, Aluminium- und Eisenoxydsalze und verdrängt beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Salzen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit.

Anilin ist giftig. Es ist ein Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Indigo.

Gegen Oxydationsmittel ist das Anilin sehr empfindlich. Es färbt sich an der Luft allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird Anilinlösung purpurviolett gefärbt (B. 27, 3263). Mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt färbt sich Anilin roth, später intensiv blau. Oxydirt man Anilin mit Chlorkalklösung in der Hitze, oder mit MnO_4K in der Kälte, so kann es durch eine Reihe von Zwischenproducten in Nitrobenzol zurückverwandelt werden (B. 26, 496). Mit Chromsäure liefert es Chinon (s. d.), mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze Anilinschwarz.

Das Anilin dient zur Herstellung zahlreicher farbstofftechnisch oder therapeutisch wichtiger Verbindungen, wie Anilinschwarz, Fuchsin und vielen anderen, ferner Antifebrin, Antipyrin u. a. m.

Anilinsalze: Chlorhydrat wird völlig rein und trocken durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Anilinlösung erhalten, Schmp. 192°; in der Technik wird es Anilinsalz genannt. In Wasser zerfließlich. Platinechloriddoppelsalz, gelbe Nadeln, aus Alkohol. Zinnchlorür- und Zinnchloriddoppelsalz $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Sulfat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nitrat bildet rhombische Tafeln. Oxalat, rhombische Prismen. Nicht nur das Chlorhydrat, sondern auch freies Anilin bildet mit einigen Salzen Doppelsalze: Es verbindet sich auch additionell mit Trinitrobenzol (S. 51).

Kaliumanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$ sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die Bildung von Di- und Triphenylamin bei der Einwirkung von Brombenzol auf das Reactionsproduct von Kalium auf Anilin beweist, dass Wasserstoff der Amidgruppe durch Kalium ersetzt wird. Natrium wirkt erst bei 200° auf Anilin; vgl. übrigens Acetanilid (S. 68) und Monomethylanilin (S. 62).

Amidomethylbenzole. Einige Vertreter dieser Gruppe sind für die Farbstofftechnik von grosser Bedeutung, vor allem o- und p-Toluidin. Die meisten Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, liefern aber sehr leicht mit Eisessig gekocht, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, Acetverbindungen (S. 68). Die substituirten Acetamide sind gut krystallisirende Körper von bestimmtem Schmelzpunkt, durchaus geeignet zur Kennzeichnung der Basen, aus denen man sie auf so einfache Weise erhält. Dem Sdep. oder Schmp. der Base ist daher der Schmp. der Acetverbindung beigelegt. Man erhält die Amidomethylbenzole durch Reduction entsprechender Nitroverbindungen und durch Erhitzen salzsaurer Salze der am Stickstoff methylirten Basen, wie Dimethylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, unter Druck bei hoher Temperatur (S. 56).

Toluidine $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Die drei Toluidine sind isomer mit Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$, das im Anschluss an den Benzylalkohol abgehandelt wird, und mit Methylanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (S. 62). Sie werden durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 52) dargestellt. Das m-Toluidin entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzalchlorid, einem Umwandlungsproduct von m-Nitrobenzaldehyd (B. 15, 2009; 18, 3398). Das p-Toluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt (A. 54, 1).

o-Toluidin, flüssig, Sdep. 197°; Acet-o-toluid, Schmp. 110°, Sdep. 296°
 m-Toluidin, „ 199°; Acet-m-toluid, „ 65°, „ 303°
 p-Toluidin, Schmp. 45°, „ 198°; Acet-p-toluid, „ 153°, „ 307°.

Trennung von o- und p-Toluidin. Bei der Nitrirung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluol, aus denen man durch Reduction die technisch wichtigen Toluidine erhält. Man trennt das o- von dem p-Toluidin, indem man das Basengemisch mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die stärkere p-Base bleibt als Sulfat zurück. Oder man benutzt die grössere Löslichkeit des o-Toluidinoxalates (J. pr. Ch. [2] 14, 449), sowie des o-Acettoluids (B. 2, 433) zur Trennung von den entsprechenden p-Verbindungen.

Anilin, o- und p-Toluidin lassen sich auch durch das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Mononatriumphosphat trennen (B. 19, 1718, 2728).

In der Anilinfärbentechnik unterscheidet man:

Anilinöl für Blau: reines Anilin;

Anilinöl für Roth: molekulare Mengen Anilin, o- und p-Toluidin;

Anilinöl für Safranin: Anilin und o-Toluidin, aus dem Destillate (échapés) der Fuchsinmelze gewonnen.

Die freien Toluidine werden durch Oxydation leicht in Azoverbindungen (B. 26, 2772) umgewandelt. Schützt man die Amidogruppe durch Einführung eines Säureradicals, z. B. der Acetylgruppe, vor der Oxydation, so kann man die Methylgruppe zur Carboxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiren, also o-Acetyloluid in o-Acetamidobenzoësäure umwandeln (B. 14, 263). Bei dem Chloriren, Bromiren oder Nitriren der Acetyloluide stellt sich der negative Substituent meist in o-Stellung zu der Acetamidogruppe (vgl. m-Nitrotoluol, S. 52).

o-Toluidin wird wie Anilin durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt, p-Toluidin dagegen nicht. Eisenchlorid scheidet aus der salzsauren o-Toluidinlösung einen blauen Körper, *Toluidinblau*, ab.

Xylidine ($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt:

v-o-Xylidin, flüssig,	Sdep. 223°;	entsprechendes <i>Acetylid</i> ,	Schmp. 134°.
as-o-Xylidin, Schmp. 49°,	" 226°;	" "	" 99°.
v-m-Xylidin, flüssig,	" 216°;	" "	" 170°.
as-m-Xylidin, "	" 212°;	" "	" 120°.
s-m-Xylidin, "	" 220°;	" "	" 144°.
p-Xylidin, Schmp. 15°,	" 213°;	" "	" 180°.

Das zur Darstellung von Azofarbstoffen dienende technische, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin besteht hauptsächlich aus as-m-Xylidin und p-Xylidin (B. 18, 2664, 2919).

Amidopolymethylbenzole ($\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$. Das in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnene Product besteht wesentlich aus s-Pseudocumidin und Mesidin und dient zur Darstellung rother Azofarbstoffe (B. 15, 1011, 2895).

s-Pseudocumidin [$5\text{NH}_2, 1, 2, 4$], Schmp. 68°, Sdep. 235°; Acetv. Schmp. 164° (B. 18, 92, 2661).

Mesidin [$2\text{NH}_2, 1, 3, 5$], flüssig, Sdep. 230°; Acetv. Schmp. 216° (B. 18, 2229; 24, 3546).

Isoduridin [$4\text{NH}_2, 1, 2, 3, 5$], Schmp. 23°, Sdep. 255°; Acetv. Schmp. 215° (B. 18, 1149).

Prehnidin [$5\text{NH}_2, 1, 2, 3, 4$], Schmp. 64°, Sdep. 260°; Acetv. Schmp. 170° (B. 21, 644, 905).

Amidopentamethylbenzol, Schmp. 151°, Sdep. 277°; Acetv. Schmp. 213° (B. 18, 1825).

Homologe des Anilins mit grösseren Alkoholradicalen werden nicht nur aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction, sondern auch aus Anilin selbst durch eine *Kernsynthese* erhalten, wenn man Anilin mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250–280° erhitzt (vgl. S. 57).

Das Alkyl stellt sich zur Amidogruppe in p-Stellung. Wendet man Isobutyl- und Isoamylalkohol an, so entstehen p-Tertiärbutyl- und p-Tertiäramylanilin (B. 28, 407). Ersetzt man bei dieser Synthese Anilin durch Phenol, so erhält man die entsprechenden Phenole (s. d.).

p-Amidoethylbenzol $C_2H_5C_6H_4NH_2$, Schmp. -5° , Sdep. 216⁰ (B. 22, 1847).

p-Amidopropylbenzol, Sdep. 225⁰; Acetv. Schmp. 87⁰ (B. 17, 1221).

p-Amidoisopropylbenzol, Sdep. 225⁰; Acetv. Schmp. 102⁰ (B. 21, 1159).

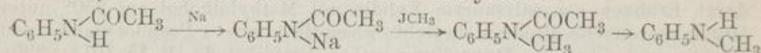
p-Amidotertiärbutylbenzol, Schmp. 17⁰, Sdep. 240⁰; Acetv. Schmp. 172⁰ (B. 24, 2974).

p-Amidooctylbenzol, Schmp. 19⁰, Sdep. 310⁰; Acetv. Schmp. 93⁰ (B. 18, 135).

B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen.

Phenylalkylamine. Bildungsweisen: 1) Die Alkylabkömmlinge des Anilins und seiner Homologen entstehen in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (I, 160) durch Einwirkung der Alkylbromide und Alkyljodide auf die primären Basen, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat oder noch besser von Anilimbromhydrat (B. 19, 1939) mit Alkoholen auf 250⁰ gewonnen werden, wobei sich zunächst Alkylchloride oder Alkylbromide bilden, die auf das Anilin einwirken.

2) Nach Bildungsweise 1) entstehen die halogenwasserstoffsauren Salze der Mono- und Dialkylaniline nebeneinander. Um die Monoalkylaniline zu bereiten, geht man von den Acetverbindungen der primären Basen aus, löst dieselben in Toluol oder Xylol auf und trägt die berechnete Menge Natrium in die Lösung ein. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das weisse feste Natriumacetanilid, das sich glatt mit Jodalkylen umsetzt. Durch Verseifung des Alkylacetanilides erhält man das Alkylanilin:



Trennung der primären, secundären und tertiären Basen: Aus einer sauren Lösung eines Gemisches werden durch Natriumnitrit die secundären Basen als ölförmige Nitrosamine gefällt, aus denen man mit Zinn und Salzsäure die Basen zurückgewinnt. Ferner kann man sich zur Trennung der ferrocyanwasserstoffsaurer Salze (A. 190, 184) oder der Metaphosphate bedienen (B. 10, 795; 22, 1005; 26, 1020).

Phenylalkylammoniumbasen. Die tertiären Phenylalkylamine, wie $C_6H_5N(C_2H_5)_2$, vermögen sich noch mit Alkylhaloïden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen: $C_6H_5N(C_2H_5)_3J$ giebt $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Methyl- und Aethylaniline. Frisch destillirt bilden sie farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

keiten, die allmählich am Licht sich braun färben. Sie riechen ähnlich wie Anilin, aber unangenehmer.

Die **secundären Phenylalkylamine** erinnern im Verhalten an die Dialkylamine (I, 166). 1) Sie bilden Salze und verbinden sich mit Halogenalkylen zu den halogenwasserstoffsäuren Salzen der tertiären Amine. 2) Durch Säurechloride und Säureanhydride wird der Imidwasserstoff durch Säureradicale ersetzt. Dieselben Verbindungen kann man auch auf die bei Bildungsweise 2) (S. 62) auseinandergesetzten Weise erhalten. 3) Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosamine (I, 169).

Die **tertiären Phenylalkylamine**, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidgruppe enthalten, zeigen eine merkwürdige Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, die es gestattet, eine Reihe von Reactionen hervorzurufen, zu denen die primären und secundären Aniline nicht oder nicht in dem Maasse befähigt sind. Vor allem ist das Verhalten der Phenylalkylamine gegen salpetrige Säure theoretisch und technisch sehr wichtig. Salpetrige Säure führt die Phenylalkylamine in p-Nitrosoverbindungen über.

Die drei Klassen der aromatischen Amine unterscheiden sich demnach durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

1. Primäre Phenylamine geben *Diazoverbindungen* oder *Diazamidverbindungen*.
2. Secundäre Phenylalkylamine geben *Nitrosamine*.
3. Tertiäre Phenylalkylamine geben *p-Nitrosoverbindungen*.

Einige andere Reactionen der Phenylalkylamine werden im Anschluss an das Dimethylanilin erwähnt.

Die Methyl- und Aethylaniline zeigen folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

Monomethylanilin , flüssig,	Sdep. 192 ^o ,	spec. Gew. 0,976 (15 ^o).
Dimethylanilin . . . Schmp. 0,5 ^o ,	" 192 ^o ,	" " 0,9575 (20 ^o /4 ^o).
Aethylanilin . . . flüssig,	" 206 ^o ,	" " 0,954 (18 ^o).
Diaethylanilin . . . "	" 213,5 ^o ,	" " 0,939 (18 ^o).

Die methylirten Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Verwendung und werden durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf 220^o oder durch Einleiten von Chlormethyl in siedendes Anilin gewonnen.

Methylanilin $C_6H_5NHCH_3$ entsteht auch aus *Phenylcarbylamin* (S. 69). Es bildet ein Chlorhydrat und ein Sulfat, die nicht krystallisierbar und im Gegensatz zu den entsprechenden in Aether unlöslichen Salzen des Anilins sich in Aether auflösen. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 330^o geht es in p-Toluidin über. Methylphenylnitrosamin s. S. 84. Methylacetanilid s. S. 68.

Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$ giebt keine krystallisirbaren Salze. Sein Acetat spaltet sich beim Erhitzen in seine Generatoren. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5N(CH_3)_3J$. Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in *p-Nitrosodimethylanilin* (S. 80), mit Salpetersäure in *p-Nitrodimethylanilin* über. Mit Acetylbromid und Benzoylbromid liefert es Acetyl- und Benzoylmonomethylanilin neben Trimethylphenyliumbromid (B. 19, 1947).

Das Dimethylanilin ist in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt worden. Mit Chloral verbindet es sich zu einem Abkömmling der *p-Amidomandelsäure* $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$. Mit Phosgen geht es in *Tetramethyl-p-diamidobenzophenon* $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]_2CO$, mit Orthoameisenester und Chlorzink in *Hexamethyl-p-leukanilin* $CH(C_6H_4N(CH_3)_2)_3$, mit Benzotrithlorid in *Malachitgrün* (s. d.) über u. s. w.

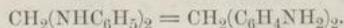
Ebenso verhalten sich die homologen Mono- und Dialkylaniline. Es möge noch das

Methylaethylanilin $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$, Sdep. 201^o, erwähnt werden. Seine Verbindung mit CH_3J ist identisch mit Dimethylanilinaethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid; ferner Methylpropylanilin-aethyljodid identisch mit Aethylpropylanilin-methyljodid, — ein fernerer Beweis, dass die 5 *Affinitäten des Stickstoffs gleichwerthig* sind (I, 168 und B. 19, 2785). Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

Alkylenaniline. 1) Die beiden Phenylamidgruppen stehen an demselben Kohlenstoffatom: Derartige Verbindungen entstehen aus Formaledehyd und primären Phenylaminen in alkalischer Lösung.

Methylendiphenyldimid $CH_2(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 65^o. Derselbe Körper entsteht auch aus Anhydroformaldehydanilin $(CH_2NC_6H_5)_2$, Schmp. 140^o, durch Erhitzen mit alkoholischem Anilin auf 100^o (B. 25, 2020; 27, 1806). Das Anhydroformaldehydanilin verbindet sich mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylamidoessigsäure.

Sehr merkwürdig ist die Umlagerung von Methylendiphenyldimid durch Einwirkung von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat in Diamidodiphenylmethan:



Bei der Verbindung von Anilin mit den höheren Aldehyden treten verwickeltere Aldol-artige Condensationen ein (B. 25, 2020).

2) Die beiden Phenylamidgruppen stehen an verschiedenen C-Atomen: **Aethyldiphenyldiamin** $C_6H_5NH.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Schmp. 65^o, entsteht aus Aethylenbromid durch Erhitzen mit Anilin.

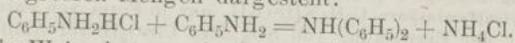
3) Cyclische Verbindungen: **Aethylen-isobutylidendiphenyldiamin** $CH_2N(C_6H_5) \rangle CHC_3H_7$, Schmp. 95^o, entsteht aus Aethyldiphenyldiamin durch Erhitzen mit Isobutylaldehyd. **Diaethyldiphenyldiamin**, *n*-Diphenylpiperazin (s. d. u. I, 494).

Gemischte Diamine wurden mittelst Phtalimidkalium erhalten: **Aethylenphenyldiamin** $NH_2CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, Sdep. 263^o (B. 24, 2191).

Aethylidenanilin $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 126° und Schmp. 85° . Beide Modificationen entstehen nebeneinander beim Zusammentreffen wässriger Lösungen der Generatoren: Acetaldehyd und Anilin. Die niedrig schmelzende Modification geht durch Erhitzen, durch Jod in ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung in die höher schmelzende über (B. 27, 1300).

C. Polyphenylamine. Die Bildungsweisen und das Verhalten derartiger Verbindungen sollen an dem Di- und Triphenylamin erläutert werden.

Diphenylamin $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 54° , Sdep. 310° . 1) Diese für die Anilinfarbertechnik wichtige Verbindung ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von *Anilinblau*, *Rosanilin* und ähnlichen Farbstoffen zuerst erhalten worden (A. 132, 160). 2) Es entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf 140° und wird so technisch in grossen Mengen dargestellt:



Auf ähnliche Weise hat man homologe *Ditolylamine* u. a. m. bereitet.

3) Diphenylamin bildet sich beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf 260° . 4) Es entsteht auch aus Brombenzol und Anilin beim Erhitzen mit Natronkalk auf $350-390^\circ$ (B. 27, R. 74).

Diphenylamin ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden.

Durch Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht es in *Diphenyl-p-azophenylen* oder *Chinondianil* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$ über (B. 20, R. 719). Chlor und Brom verwandeln Diphenylamin in Tetra- oder Hexahalogensubstitutionsproducte, Salpetersäure in die Hexanitroverbindung (S. 79). Schwefelsäure löst Diphenylamin, die Lösung färbt sich mit Spuren von Salpetersäure dunkelblau: Reaction auf Salpetersäure.

Nitrodiphenylamine s. S. 79. *Nitrosodiphenylamin* s. S. 80.

Durch Erhitzen mit Schwefel geht Diphenylamin in *Thiodiphenylamin* $\text{NH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{S}$ (s. d.), den Grundkörper der *Thioninfarbstoffe*, -mit Fettsäuren auf 300° erhitzt, in *Acridine* (s. d.), wie $\text{N} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CH}$, über. Das Diphenylamin dient zur Darstellung von *Triphenylrosanilin* (s. d.) oder *Anilinblau*.

Methyldiphenylamin $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Sdep. 292° (A. 235, 21).

Triphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, Schmp. 127° , destillirt unzersetzt, entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 60) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (B. 18, 2156). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren giebt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction *Triamidotriphenylamin* gebildet wird (B. 19, 759). Durch

Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht *Hexaphenylrosanilin* (s. d.).

Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Aromatische Thionylamine (Michaelis). Diese den Alkylthionylaminen (I, 169) entsprechenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Basen, eine für diese Verbindungen kennzeichnende Reaction. Die Thionylaniline bilden meist gelbe, auch unter gew. Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die eigenthümlich aromatisch und zugleich nach Chlorschwefel riechen. **Thionylanilin** $C_6H_5N:SO$, Sdep. 200° , spec. Gew. 1,236 (15°). **Thionyl-o-chloranilin**, Sdep. 207° bei 46 mm; m-Verbindung Sdep. 233° ; p-Verbindung Schmp. 36° , Sdep. 237° . **Thionyl-o-bromanilin**, Sdep. 210° bei 46 mm; m-Verbindung Schmp. 32° ; p-Verbindung Schmp. 60° . **Thionyl-o-nitranilin**, Schmp. 32° .

Thionyl-o-toluidin, Sdep. 184° bei 100 mm; m-Verbindung Sdep. 220° ; p-Verbindung Schmp. 7° , Sdep. 224° (A. 274, 201) u. a. m.

Phenylsulfaminsäure $C_6H_5NHSO_3H$, nur in Form von Salzen bekannt, entsteht bei der Einwirkung von SO_3 oder $ClSO_3H$ auf Anilin in Chloroformlösung (B. 24, 360) und durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure (B. 27, 1244). **Sulfanilid** $SO_2(NHC_6H_5)_2$ (B. 24, 362).

Die aromatischen **Nitrosamine** und **Nitroamine** sind später vor den Diazverbindungen abgehandelt.

Phosphorphenylamine. **Phosphazobenzolchlorid** $C_6H_5N:PCl$, Schmp. $136-137^{\circ}$, wird durch Einwirkung von PCl_3 auf Anilinchlorhydrat erhalten. **Phosphazobenzolanilid** $C_6H_5N:P.NHC_6H_5$ (B. 27, 490). **Anilidophosphorsäuredichlorid** $C_6H_5NH.POCl_2$, Schmp. 84° , wird aus $POCl_3$ und Anilinchlorhydrat erhalten (B. 26, 2939). **Orthophosphorsäureanilid** $(C_6H_5NH)_3PO$, Schmp. 208° (A. 229, 334).

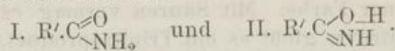
Sulfophosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PSCl$, Schmp. 149° , Sdep. $280-290^{\circ}$, aus $PSCl_3$ und Anilinchlorhydrat (B. 28, 1239).

Arsenphenylamine entstehen bei der Einwirkung von Arsenchlorür oder Arsenbromür auf Anilin in Aether oder Chloroform. **Arsenanilidodichlorid** $C_6H_5NHAsCl_2$, Schmp. 87° . **Arsenanilidodibromid**, Schmp. 112° . **Arsenanilidomonochlorid** $(C_6H_5NH)_2AsCl$, Schmp. 127° . **Arsenanilido-dimethyläther** $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$, Sdep. 55° unter 12 mm (A. 261, 279).

Silicotetraphenylamid $Si(NHC_6H_5)_4$, Schmp. 137° (B. 22, R. 746).

Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine.

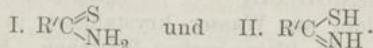
In der Einleitung zu den Fettsäuren wurde an dem Beispiel der Essigsäure auseinandergesetzt, welche stickstoffhaltigen Abkömmlinge durch Veränderung der Carboxylgruppe erhalten werden können (I, 219). Die erste Kategorie von Verbindungen sind die sog. Säureamide, für die eine verschiedenartige Auffassung möglich ist, entsprechend den Formeln:



Von der Formel II leiten sich die Imidoäther ab.

Zahlreiche derartige Fettsäureabkömmlinge sind vom Anilin und seinen primären Homologen aus erhalten worden. Für die Säureamide secundärer Basen kommt nur die Formel I in Betracht. Bei einem primären Amin sind die beiden Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzbar.

Den Säureamiden entsprechen die Thiamide und Isothiamide:



An diese Körperklassen schliessen sich die Amidchloride, Imidchloride und die Amidine an.

Anilide einbasischer Fettsäuren. Die Anilide oder Phenylamide der Fettsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen (I, 258) wie die Säureamide selbst: 1) Durch Erhitzen der Anilinsalze der Fettsäuren. 2) Durch Einwirkung von Anilin auf Ester, 3) auf Säurechloride, 4) auf Säureanhydride.

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillierbar und können direct chlorirt, bromirt und nitriert werden (S. 77). Sie dienen zur einfachen und raschen Kennzeichnung der aromatischen Basen. Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Durch Kochen mit Schwefel gehen sie in Benzothiazole (s. d.) über.

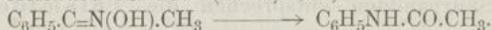
Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 63), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosamin-derivate. Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten. Im Folgenden werden die Anilide der Ameisensäure und der Essigsäure abgehandelt.

Formanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CHO}$, Schmp. 46° , siedet bei 284° fast unzersetzt (A. 270, 279) und entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure oder beim raschen Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze und Alkylabkömmlinge. Aus der wässrigen Lösung wird durch Natronlauge das **Natriumformanilid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{Na} \end{array}$ krystallinisch gefällt, das mit Jodmethyl das **Methylformanilid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$, Schmp. $12,5^\circ$, Sdep. 253° , ergibt. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure wird letzteres in Säure und Alkylanilin gespalten (B. 21, 1107).

Silberformanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}(\text{OAg})$ wird aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung mit Silbernitrat gefällt und geht mit Jodmethyl in **Methylisoformanilid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CHOCH}_3$, Sdep. 196° , über (B. 23, 2274; R. 659). **Phenylimidoformylchlorid-Chlorhydrat** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array})_2\text{HCl}$ entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung von Phenylisocyanid (S. 69) (A. 270, 303).

Acetanilid, *Antifebrin* $C_6H_5NHCOCH_3$, Schmp. 112° , Sdep. 304° , entsteht beim Kochen von Anilin mit Eisessig (B. 15, 1977; Geschwindigkeit der Reaction J. pr. [2] 26, 208), aus Anilin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ferner aus Malonanilsäure (S. 77). Bemerkenswerth ist die Bildung aus dem isomeren Acetophenonoxim durch Schwefelsäure bei 100° (B. 20, 2581):



Das Acetanilid bildet aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, kleine weisse Blättchen. Es wird als Antipyreticum und Antirheumaticum angewendet. Einwirkung von PCl_5 s. A. 184, 86.

Salze. Das Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen geht es in Diphenylacetamidin, Flavanilin (s. d.) und Dimethylchinolin über (B. 18, 1340). Mit Natriumäthylat setzt es sich beim Erhitzen in Äthylanilin und Natriumacetat um (B. 19, R. 680).

Natriumacetanilid $C_6H_5NNa.COCH_3$, durch Einwirkung von Natrium auf die Xylollösung von Acetanilid erhalten, liefert mit Jodalkylen Monalkylacetanilide (B. 10, 328), aus denen die Monoalkylaniline gewonnen werden können (B. 23, 2587). Dieselben Acetanilide entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundären Basen. **Mercurioacetanilid** $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$ (B. 28, R. 113).

Methylacetanilid, *Exalgin*, Schmp. 101° , Sdep. 253° (Antineuralgicum). **Äthylacetanilid**, Schmp. 54° , Sdep. 258° . **n-Propylacetanilid**, Schmp. 47° , Sdep. 266° (B. 21, 1108).

Substituirte Acetanilide. Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen o- und p-Derivate (S. 77).

Diacetanilid $C_6H_5N(COCH_3)_2$, Schmp. 37° , Sdep. 142° bei 11 mm, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf $170-180^{\circ}$ oder mit Essigsäureanhydrid auf 200° , sowie durch Kochen von Phenylsenföl mit Essigsäureanhydrid (B. 27, 91).

Die Acetverbindungen sind ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen. Sie dienen als Erkennungsmittel für viele primäre und secundäre aromatischen Basen. Daher sind die Schmelzpunkte vieler Acetverbindungen im Anschluss an die betreffenden Basen angeführt worden (S. 60, 61).

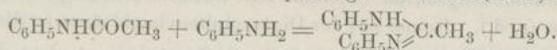
Nitrosoanilide s. S. 84.

Thioanilide entstehen aus den Aniliden mit P_2S_5 , aus Amidinen und aus Isonitrilen mit H_2S . **Thioformanilid** C_6H_5NHCS schmilzt bei 137° unter Zerfall in H_2S und Phenylisocyanid (B. 11, 338; A. 192, 85). Homologe Thioformanilide s. B. 18, 2292.

Thioacetanilid, Schmp. 75° , geht mit Ferridcyanalium oxydirt in *Äthylamidothiophenol* $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} > c.CH_3$ über (B. 19, 1072). **Methylthioacetanilid**, Schmp. $58-59^{\circ}$, Sdep. 290° .

Methylisothioacetanilid $C_6H_5N:C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ SCH_3 \end{matrix}$, Sdep. 245° , **Äthylisothioacetanilid**, Sdep. 250° , entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid (vgl. *Phenylisothiourethane* S. 72 und *Phenylisothioharnstoffe* S. 73). Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in Anilinchlorhydrat und *Thioessigester* (I, 258) zerlegt (B. 12, 1061).

Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure. Ausser nach den I, 265 erwähnten allgemeinen Methoden entstehen die phenylirten Amidine durch Einwirkung von PCl_3 oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin und Anilid unter Abspaltung von Wasser (B. 15, 208, 2449):



Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

Diphenyl-formylamidin, Methenyldiphenyldiamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}:\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 135°, entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf 180°, und beim Kochen von Phenylisocyanid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und destillirt gegen 250° unter theilweiser Zersetzung in Benzotrinitril und Anilin.

Diphenyl-aethenylamidin schmilzt bei 131°. **Phenyl-aethenylamidin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$, aus Acetonitril und HCl-Anilin (A. 184, 362; 192, 25) (I, 265) ist flüssig.

Phenylirte Carbylamine (I, 232). **Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}$, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 166°, wobei starke Polymerisation eintritt, unter 20 mm bei 64° unverändert. Die farblose Flüssigkeit färbt sich bald hellblau, schliesslich dunkelblau und verharzt, sp. Gew. 0,977 (15°). Das Phenylisocyanid entsteht aus Anilin und Chloroform mit alkoholischem Kali, ferner beim Erhitzen von Thioformanilid (S. 68). Das Phenylcarbylamin riecht abscheulich und anhaftend, schmeckt bitter, verursacht Speichelfluss und Kopfschmerzen; bei längerem Einathmen erregt es grossen Ekel und Neigung zum Erbrechen. Es zeigt folgendes Verhalten: 1) Durch Erhitzen auf 220° lagert es sich in *Benzotrinitril* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ um. 2) Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Methylanilin*. 3) Mit Salzsäure in trockenem Aether giebt es *Phenylimidoformylchlorid* (S. 67); 4) mit Eisessig: *Formanilid*; 5) mit H_2S bei 100°: *Thioformanilid*; 6) mit Schwefel bei 130°: *Senföl*; 7) mit Anilin bei 170°: *Diphenylformamidin*; 8) mit Chlor: *Isocyanphenylchlorid* oder *Phenylimido-carbonylchlorid* (S. 75); 9) mit Phosgen: *Mesozanilimidchlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CCl}.\text{CO}.\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_5$ (I, 484); 10) mit Acetylchlorid: *Brenztraubensäureanilidchlorid* (N e f, A. 270, 274). *o-Tolylisocyanid*, Sdep. 75° (16 mm), sp. Gew. 0,968 (24°). *p-Tolylisocyanid*, Sdep. 99° (32 mm) (B. 27, R. 792).

Phenylaminabkömmlinge von Oxxsäuren. Diese Verbindungen sind zu einigen Condensationsreactionen fähig, an denen sich oft das in Orthostellung zum Stickstoff befindliche Benzolwasserstoffatom theilnimmt, so dass eine heterocyclische Verbindung entsteht.

Anilidoessigsäure, Phenylglycocoll, Phenylglycin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 127°, entsteht durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin und Wasser (B. 10, 2046; 21, R. 136). Ihre Alkylester erhält man aus Diazoessigestern (I, 360) und Anilin. Durch Erhitzen der freien Verbindung auf 150° wird das **Diphenylglycinaanhydrid** (I, 353) oder **Diphenyldiazipiperazin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 263°, erhalten (B. 25, 2270). Neben (s. o.) Phenylglycin entsteht **Diglycolphenylamidsäure** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 150–155° (B. 23, 1990). **Diglycolphenylamidsäureanhydrid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{O}$, Schmp. 148° (B. 25, 2272), **Imid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} \text{NH}$, Schmp.

158⁰ (B. 22, 1809), Anil $C_6H_5N \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} > N C_6H_5$, Schmp. 152⁰ (B. 22, 1802). Phenylglycin und Bromacetanilid $C_6H_5NHC(O)CH_2Br$, Schmp. 131⁰, geben beim Schmelzen mit Aetzkali an der Luft Indigo (s. d.). Durch Destillation des anilidoessigsauren Calcium mit Calciumformiat entsteht Indol $C_8H_7 \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{matrix} > \text{CH}$ (s. d.). Isomer mit der Diglycolphenylamidsäure ist die Diglycol-

anilsäure $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, Schmp. 118⁰, aus Diglycolsäureanhydrid und Anilin. Sie geht mit Acetylchlorid in das Diglycolsäureanil $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{matrix} > N C_6H_5$, Schmp. 116⁰, über, das mit dem Diglycolphenylamidsäureanhydrid isomer ist (A. 273, 66). Thiodiglycol-anilsäure und -anilid (A. 273, 70).

o-Nitrophenylglycin $NO_2 \begin{matrix} [2] \\ [2] \end{matrix} C_6H_4 [1] NHCH_2CO_2H$, Schmp. 193⁰ (vgl. *Chinocaline*).

Homologe Anilidofettsäuren entstehen 1) aus den entsprechenden Bromfettsäuren durch Erhitzen mit Anilin; 2) aus ihren Nitrilen, die sich beim Erhitzen der Aldehydyanhydrine mit Anilin bilden, z. B. *α*-Anilidopropionsäure, *Phenylalanin* $C_6H_5NHCH \begin{matrix} \text{CO}_2H \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, Schmp. 162⁰, wird aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von Aethylidenanhydrid mit Anilin erhalten (B. 15, 2036; 23, 2010).

Anilinabkömmlinge von Ketoncarbonsäuren. Brenztraubensäureanilid $CH_3CO.CONHC_6H_5$, Schmp. 104⁰. Brenztraubensäureanilidchlorid $CH_3CO.CCl:N C_6H_5$, Sdep. 136⁰ bei 13 mm, aus Phenylcarbylamin (S. 69) und Acetylchlorid (A. 270, 299). Anilbrenztraubensäure $C_6H_5N: \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$ schmilzt bei 122⁰ unter Zersetzung; sie entsteht aus Anilin und Brenztraubensäure in Aether (A. 263, 126) und geht leicht in *Anilwitoninsäure* (s. d.), ein Chinolinderivat, über.

Acetessigsäureanilid $CH_3CO.CH_2CONHC_6H_5$, Schmp. 85⁰, entsteht aus Acetessigester und Anilin bei 130⁰, es lässt sich zu *γ*-Methylcarbostyryl (s. d.) condensiren. Anilacetessigester, *β*-Phenylimidobuttersäureester $C_6H_5N: \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ oder *β*-Anilidocrotonsäureester $C_6H_5NH: \begin{matrix} \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, ein dickes Oel, entsteht aus Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Alkalien und Säuren wird er in seine Generatoren gespalten. Er lässt sich zu *γ*-Oxychinaldin (s. d.) und *Phenyltutidoncarbonsäure* (s. d.) condensiren (B. 20, 947, 1398; 22, 83). Aehnlich verhalten sich die Tolylamidverbindungen (B. 21, 523).

Anilinderivate der Kohlensäure.

Die zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen werden in derselben Reihenfolge abgehandelt wie die Amin- und Alkylamin-derivate der Kohlensäure, mit denen sie sich auf diese Weise am übersichtlichsten vergleichen lassen (I, 386—420).

Carbanilsäure, Phenylcarbaninsäure ist in freiem Zustand nicht bekannt (vgl. I, 421). Ihre Ester, die **Phenylurethane**, entstehen: 1) aus Anilin und Chlorkohlensäureestern (B. 18, 978), 2) aus Carbanil und Alkoholen (B. 3, 654). 3) Aus Harnstoffchloriden und Alkoholen (B. 24, 2108). Methyl ester $C_6H_5NH.CO_2CH_3$, Schmp. 47⁰, geht mit Schwefelsäure in Amidosulfobenzoesäuren über (B. 18, 980). Aethyl ester, Schmp. 52⁰.

Harnstoffchloride entstehen aus secundären aromatischen Basen und Phosgen in Benzollösung (B. 23, 424). Methylphenylharnstoffchlorid

$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N.COCl}$, Schmp. 88° , Sdep. 280° . **Diphenylharnstoffchlorid** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.COCl}$, Schmp. 85° . Mit Benzol und Aluminiumchlorid gehen sie in die Amide von Benzoölsäure über (B. 20, 2118; 24, 2108), s. Synthesen der aromatischen Carbonsäuren. Mit Natrium in Aether entsteht aus **Di-p-tolyharnstoffchlorid**, Schmp. 102° , ein tetrasubstituiertes Oxamid (S. 76) (B. 25, 1819, 1825).

Phenylirte Harnstoffe. **Phenylharnstoff** $\text{NH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 144° , entsteht 1) aus Cyansäure und Anilin (vgl. I, 391) durch Verdampfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumisocyanat (B. 9, 820); 2) aus Ammoniak und *Carbanil* (S. 74).

Sym. Alkylphenylharnstoffe entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Isocyanäureester (I, 408) oder von Phenylisocyanat (S. 74) auf Alkylamine. Sym. **Aethylphenylharnstoff** $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 99° . Asym. Alkylphenylharnstoffe, aus Alkylanilinchlorhydrat und Kaliumisocyanat: **as-Aethylphenylharnstoff**, Schmp. 62° .

Sym. **Diphenylharnstoff, Carbanilid** $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 235° , Sdep. 260° , entsteht: 1) aus Phosgen und Anilin (B. 16, 2301); 2) aus Phenylisocyanat und Anilin (A. 74, 15); 3) aus s-Diphenylsulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd oder alkoh. Kalilauge (A. 70, 148); 4) aus Anilin und Harnstoff bei 170° ; 5) aus Monophenylharnstoff und Anilin bei 190° (B. 9, 820); 6) aus Diphenylcarbonat mit Anilin bei 170° (B. 18, 516). Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind.

as-Diphenylharnstoff $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 189° , zerfällt beim Erhitzen schliesslich in Diphenylamin und Cyansäure. Er entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit alkoh. Ammoniak bei 100° .

Triphenylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 132° und **Tetraphenylharnstoff** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 183° , sind ebenfalls aus Diphenylharnstoffchlorid erhalten worden (B. 9, 398).

Cyclische Alkylphenylharnstoffabkömmlinge vgl. I, 392.

Aethylenphenylharnstoff s. B. 24, 2192. **Trimethylenphenylharnstoff** (B. 23, 1173).

Aethylen-carbanilid $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 \end{matrix}$, Schmp. 183° (B. 20, 784). **Trimethylen-carbanilid**, Schmp. 153° (B. 20, 783).

Ureide der phenylirten Harnstoffe von Monocarbonsäuren (I, 392).

Acetylphenylharnstoff $\text{CH}_3\text{CONH.CO.NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 183° . **Acetyl-carbanilid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 115° (B. 17, 2882).

Ureide von Oxyssäuren (I, 392). **Glycolylphenylharnstoff, Phenylhydantoïn**, Schmp. 160° , aus Phenylglycin und Harnstoff bei 160° . **Diphenylhydantoïn**, Schmp. 139° (B. 25, 2274).

Phenylirte Pseudoharnstoffderivate (I, 396). **Aethylisodiphenylharnstoff**, Anilidophenylcarbaminsäureaethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5$, Oel, aus Carbodiphenylimid mit Alkohol bei $160-190^\circ$ (B. 27, 926).

Phenylirte Ureide der Kohlensäure. **Phenylallophansäureester** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 120° (J. pr. Ch. [2] 32, 18). **Diphenylallophansäure** s. B. 4, 246. **Diphenylbiuret** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CONH.CO.NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 210° (B. 4, 265). **Triphenylbiuret**, Schmp. 147° (B. 4, 250).

Phenylhydroxylharnstoff $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.NHOH}$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung, entsteht aus Carbanil und Hydroxylaminchlorhydrat (A. 263, 264).

Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbaminsäuren und des Thioharnstoffs (I, 396). Phenylcarbaminsäurethioester $C_6H_5NH.COSCH_3$, Schmp. 83° , und Aethyl ester, Schmp. 74° , entstehen aus Diphenylamidinthioalkylen (S. 73) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 180° (B. 15, 339).

Phenylsulfurethan, Xanthogenanilid, Thiocarbanilsäureaethyl-ester $C_6H_5NHCOSOC_2H_5$ oder $C_6H_5N=C(SH)OC_2H_5$, Schmp. 71° , entsteht aus Phenylsenföl mit Alkohol bei 120° oder mit alkoh. Kali. Mit primären und secundären Basen setzt es sich zu Phenylsulfoharnstoffen um. Beim Destilliren zerfällt es in Phenylsenföl und Alkohol (B. 15, 1307, 2164). Mit Ferridcyankalium alkalisch oxydirt geht es in *Aethoxyseföl* oder *Aethoxybenzothiazol* $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5$ (s. d.) über. Es löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen (s. u.) in Alkalien und bildet auch mit Silber, Quecksilber und Blei Metallverbindungen.

Phenylimidothiocarbonsäure $C_6H_5N:C \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{matrix}$ ist nicht bekannt (vgl. I, 397), ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen der Phenylsulfurethane oder auf die freien Phenylsulfurethane; ähnlich verhalten sich die Thioacetanilide (S. 68) und die Phenylsulfoharnstoffe (s. u.). **Oxaethylthiomethylester** $C_6H_5N:C \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$ siedet bei 260° unter Zersetzung. **Diaethylester**, Schmp. 30° (A. 207, 148).

Phenylthiocarbaminsäure-Abkömmlinge. Die freie Säure zerfällt aus dem Kaliumsalz abgeschieden in Anilin und Schwefelkohlenstoff. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5NHCOSSK$ entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium mit Anilin. Es bildet goldgelbe Krystalle (B. 24, 3022).

Phenylthiocarbaminsäuremethylester, Schmp. 87° , und **Phenylthio-urethan**, Schmp. 60° , entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföl mit Mercaptanen, Generatoren, in die sie sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder spalten. Sie lösen sich in Alkalien.

Aethylphenylthiourethan $(C_2H_5)_2C_6H_5NCSSC_2H_5$, Schmp. 68° , Sdep. 310° , aus Aethyldiphenylamidinthioaethyl (S. 73) mit CS_2 bei 160° . Diese Verbindungen sind sehr beständig, lösen sich nicht mehr in Alkalien und werden durch H_2O oder alkalische Bleilösung nicht entschweifelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden sie, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylsulfoharnstoff Additionsproducte (B. 15, 568, 1308).

Phenylthiuramsulfür $S(CSNHC_6H_5)_2$, Schmp. 137° (B. 24, 3023).

Methylphenylthiocarbaminchlorid $(CH_3)C_6H_5N.CSCL$, Schmp. 35° , aus Methylanilin und Thiophosgen (B. 20, 1631).

Phenylsulfoharnstoffe (vgl. I, 398).

Phenylsulfoharnstoff, Sulfocarbanilamid $NH_2CSNHC_6H_5$, Schmp. 154° , aus Phenylsenföl und Ammoniak. Durch Kochen mit Silbernitrat geht er in Phenylharnstoff (S. 71) über, mit HgO in Phenylecyanamid. Einwirkung von CH_3I s. B. 25, 48.

s-Diphenylsulfoharnstoff, Sulfocarbanilid $C_6H_5NHCSNHC_6H_5$, Schmp. 151° ; farblose glänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen (B. 19, 1821). Er entsteht 1) aus Phenylsenföl (S. 75) und Anilin in alkoholischer Lösung, 2) durch Kochen von Anilin und CS_2 mit alkoholischem Kali unter Entziehung von H_2S .

Von dem Sulfocarbanilid sind zahlreiche Reactionen untersucht: 1) Jod verwandelt es in Sulfocarbanil (S. 75) und Triphenylguanidin (S. 74). 2) Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Phenylsenföl und Anilin

gespa
lief
Basen
Diphe
Carbo
guani

Salzen

as-Dip
Triphe
(C_6H_5)
guan

Sulphy
sind a

Schmp
(B. 24

erhält
harnst
beim
(B. 25
Natriu
zu ad
phenyl

phenyl
 C_6H_5NH
 C_6H_5N
Schwe
Stellu
auf 12
 CS_2 er
Phenyl

thiohan
 C_6H_5

Der A
abköm

Pseudo-
Diphen
gehen

gespalten. Gemischte sym. Sulcarbanilide, wie $C_6H_5NH.CSNH.C_6H_4C_2H_5$, liefern bei dieser Spaltung zwei verschiedene Senföle und zwei verschiedene Basen (B. 16, 2016). 3) Durch Entschwefeln mit HgO geht er in den sym. Diphenylharnstoff (S. 71) über. 4) In Benzollösung entsteht mit HgO Carbodiphenylimid (S. 76). 5) Durch Ammoniak und PbO entsteht Diphenylguanidin, mit Anilin Triphenylguanidin.

Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoffe lösen sich in Alkalien zu Salzen, in denen das Metall am Schwefel steht (vgl. Thioacetanilid S. 68).

Ueber Alkylphenylsulfoharnstoffe s. B. 17, 2088; 23, 815; 26, 1686. as-Diphenylsulfoharnstoff, Schmp. 198^o, aus Diphenylaminrhodamid (B. 26, R. 607). Triphenylthioharnstoff, Schmp. 152^o (B. 17, 2092). Tetraphenylthioharnstoff (C_6H_5)₂N.CS.N(C_6H_5)₂, Schmp. 195^o, entsteht durch Erhitzen von Triphenylguanidin (S. 74) mit CS_2 (B. 15, 1530).

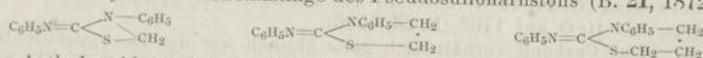
Phenylsulphydantoïne. Während sich das früher für Thio- oder Sulphydantoïn gehaltene Product als Pseudothiohydantoïn (I, 401) erwies, sind aromatische Phenylsulphydantoïne bekannt geworden.

Phenyl- α -methylsulphydantoïn
$$C_6H_5 \begin{array}{l} \text{---} N-CO \\ \text{CS} \begin{array}{l} \text{---} NH, CHCH_3 \\ \text{---} N-CHCH_3 \end{array} \end{array} \text{ oder } C_6H_5 \begin{array}{l} \text{---} N-CO \\ HS.C \begin{array}{l} \text{---} N-CHCH_3 \\ \text{---} N-CHCH_3 \end{array} \end{array}$$
 Schmp. 184^o, aus Phenylsenföle und Alanin durch Zusammenschmelzen (B. 24, 3278).

Phenylirte Pseudosulfoharnstoffderivate (vgl. I, 398, 400). Man erhält derartige Verbindungen z. B. aus Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoff durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden oder -bromiden in alkoholischer Lösung (B. 25, 48). In letzterem Fall entsteht das Jodhydrat einer Base, die mit Natriumcarbonatlösung abgeschieden wird und von neuem Halogenalkyl zu addiren vermag. Beim Erwärmen mit alkohol. Kali spalten die Imidophenylcarbaminsäurethioester Mercaptane ab.

Imidophenylcarbaminsäurethioester $C_6H_5NH \begin{array}{l} \text{---} N \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} CSCH_3 \\ \text{---} CSCH_3 \end{array}$, Schmp. 71^o. Diphenylamidinthiomethyl, Phenylimidophenylcarbaminsäurethioester $C_6H_5NH \begin{array}{l} \text{---} N \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \text{---} CSCH_3 \\ \text{---} CSCH_3 \end{array}$, Schmp. 110^o. Beide liefern beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Phenylcarbaminsäurethioester (S. 72), woraus die Stellung der Methylgruppe am Schwefel folgt. Mit alkohol. Ammoniak auf 120^o erhitzt entstehen Phenylguanidine (S. 74) und Mercaptan. Mit CS_2 erhitzt geht das Diphenylamidinthiomethyl in Phenylsenföle (S. 75) und Phenylthiocarbaminsäureester (S. 72) über (B. 15, 343).

Mit CH_2J_2 , $CH_2Br.CH_2Br$, $CH_2Br.CH_2CH_2Br$ liefert der Diphenylthioharnstoff cyclische Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs (B. 21, 1872):



Der Aethylenabkömmling enthält den sog. Thiazolring, der Trimethylenabkömmling den nächst höheren, mit dem Thiazolring homologen Ring.

Pseudo-phenylthiohydantoïnsäure $HN:C \begin{array}{l} \text{---} NHC_6H_5 \\ \text{---} S.CH_2CO_2H \end{array}$, Schmp. 150^o, und Pseudo-diphenylthiohydantoïnsäure $C_6H_5N:C \begin{array}{l} \text{---} NHC_6H_5 \\ \text{---} S.CH_2CO_2H \end{array}$ entstehen aus Phenyl- und Diphenylthioharnstoff mit Chloressigsäure. Durch Abspaltung von Wasser gehen diese Verbindungen in

Pseudo-phenylthiohydantoïn $HN:C \begin{array}{l} \text{---} N(C_6H_5)CO \\ \text{---} S-CH_2 \end{array}$, Schmp. 178^o, und Pseudo-

diphenylthiohydantoin $C_6H_5N:C \begin{matrix} \swarrow N(C_6H_5)CO \\ \searrow S-CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 176°, über. Beide Verbindungen zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak bezw. Anilin und *Phenylsenfölessigsre* $oc \begin{matrix} \swarrow N(C_6H_5)CO \\ \searrow S-CH_2 \end{matrix}$ (I, 401) (A. 207, 128; B. 14, 1660).

Phenylhydroxylthioharnstoff $C_6H_5NHCSNHOH$, Schmp. 106°, aus Hydroxylamin und Phenylsenföl, zersetzt sich leicht in H_2O , S und Phenylcyanamid (B. 24, 378).

Phenylthiosemicarbazid $C_6H_5NH.CS.NH.NH_2$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung; entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat. Es setzt sich mit Aldehyden unter Hydrazonbildung um. Durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Carbonsäurechloriden liefert es Thiobiazolinabkömmlinge (s. d.), wie $C_6H_5N:C \begin{matrix} \swarrow NH-N \\ \searrow S-CH \end{matrix}$ Phenylimido-thiobiazolin (B. 27, 613).

Phenylirte Guanidinderivate (vgl. I, 401).

Diphenylguanidin, *Melanilin* $NH:C(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 147°, entsteht aus Cyananilid (S. 75) und Anilinchlorhydrat, also auch durch Einwirkung von Chlorecyan (I, 411) auf trockenes Anilin. Es ist, wie das Guanidin selbst, eine einsäurige Base. Durch CS_2 wird es in Diphenylsulfoharnstoff und Rhodanwasserstoff zersetzt.

α -Triphenylguanidin $C_6H_5N:C(NHC_6H_5)_2$, Schmp. 143°, entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff oder Diphenylsulfoharnstoff für sich oder mit Kupfer auf 140°, ferner durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin mit PbO oder H_2O , oder durch Kochen derselben mit Jodlösung. CS_2 spaltet es in Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl (S. 75).

β -Triphenylguanidin $NH:C \begin{matrix} \swarrow N(C_6H_5)_2 \\ \searrow NHC_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 131°, ist durch Erhitzen von Cyananilid mit Diphenylaminchlorhydrat erhalten worden. CS_2 spaltet es in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

Sym. **Tetraphenylguanidin** $NH:C[N(C_6H_5)_2]_2$, Schmp. 130°, entsteht durch Einwirkung von $CNCl$ auf Diphenylamin bei 170°.

Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure (vgl. I, 406).

Phenylisocyanat, *Carbanil* $C_6H_5N:CO$, eine bei 166° siedende, beissend riechende Flüssigkeit, entsteht: 1) durch Destillation von Oxanilid oder 2) von Carbanilsäureestern mit P_2O_5 (B. 25, 2578 Anm.); ferner 3) aus Diazobenzolsalzen (S. 91) durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer (B. 25, 1086); 4) durch Leiten von Phosgen $COCl_2$ in geschmolzenes Anilinchlorhydrat (B. 17, 1284) oder 5) aus Phenylsenföl $C_6H_5N:CS$ beim Erhitzen mit HgO auf 170° (B. 23, 1536).

Das Carbanil verhält sich ganz ähnlich wie die Isocyan säurealkylester (vgl. I, 408): Mit Wasser geht es in Diphenylharnstoff (S. 71) über. Mit Alkoholen und Phenolen verbindet es sich zu Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der *alkoholischen Hydroxyle* dienen kann (B. 18, 2428, 2606). Ähnlich reagirt es mit der SH Gruppe, sowie auch mit der Hydroxylgruppe der Aldoxime und Ketoxime. Mit der Gruppe C:O und der Gruppe C:S reagirt das Carbanil nicht (B. 25, 2578).

Mit NH_3 entsteht Phenylharnstoff (S. 73). In Diazoamidverbindungen $C_6H_5N_2.NHR'$ wird der Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt (S. 95) (B. 22, 3109).

Alle diese Phenylcyanatreactionen, welche bei Abwesenheit von Wasser erfolgen, finden nach H. Goldschmidt in normaler Weise ohne Umlagerungen statt und eignen sich daher zu *Constitutionsbestimmungen* (B. 23, 2179).

Durch Erhitzen von Carbanil mit Benzol und Al_2Cl_6 entsteht Benzoylanilid (s. Synthesen der Benzoësäure und ihrer Homologen).

Triphenylisocyanurat $C_3O_3(NC_6H_5)_3$, Schmp. 275° (vgl. I, 411), entsteht 1) durch Polymerisation aus Carbanil beim Erhitzen mit Kaliumacetat (B. 18, 3225); 2) durch Einwirkung von conc. Salzsäure bei 150° auf Triphenylisomelamin.

Triphenylcyanurat $C_3N_3(OC_6H_5)_3$, Schmp. 224°, wird durch Einwirkung von Cyan- oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium erhalten (vgl. I, 410).

Isocyanphenylchlorid, Phenylimidocarbonylchlorid $C_6H_5N:CCl_2$, Sdep. 209° (corr.), farbloses, stechend riechendes Oel, das aus Phenylisocyanid (S. 69) und Chlor in Chloroformlösung entsteht und mit Anilin in α -Triphenylguanidin übergeht (A. 270, 282).

Rhodanphenyl $C_6H_5S.CN$, Sdep. 231°, ist isomer mit Phenylsenföf und dem *Methenylamidothiophenol* $C_6H_4\begin{matrix} S \\ \diagup \\ CH \end{matrix}$ (s. Amidothiophenole).

Es entsteht durch Einwirkung 1) von Rhodanwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat (S. 91); 2) von Cyanchlorid auf Thiophenolblei. Es verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester (I, 415).

Phenylsenföf, Sulfcabanil, Isothiocyansäure-phenylester $C_6H_5N:CS$, Sdep. 222°, ist eine farblose, senföfartig flüchtige Flüssigkeit. Es entsteht aus Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) durch Abspaltung von Anilin mittelst heisser Schwefelsäure, oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäure (B. 15, 986); 2) neben Triphenylguanidin (S. 74) aus Diphenylsulfoharnstoff mit alkoh. Jodlösung; 3) durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin.

Beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzocnitril verwandelt, indem das zunächst entstehende Phenylisocyanid (S. 69) sich bei der Reactionstemperatur in Benzocnitril umlagert (s. synthetische Bildungsweisen der Benzoësäure und ihrer Homologen). Mit wasserfreien Alkoholen auf 120° erhitzt, oder durch alkoh. Kalilösung geht es in Phenylsulfurethane (S. 72) über. Mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin geht es in Phenylsulfoharnstoffe (S. 72) über. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern und Thiophenoläthern vereinigt sich das Phenylsenföf unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu Thioaniliden von Carbonsäuren (B. 27, 1733).

Phenylirte Cyanamidderivate (vgl. I, 418).

Phenylcyanamid, Cyananilid $C_6H_5NHCN + \frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 47°, es verliert im Exsiccator das Krystallwasser, wird flüssig und bildet an feuchter Luft wieder das Hydrat. Bei längerem Stehen oder Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin. Es entsteht, 1) wenn man Chlorcyan in eine ätherische Anilinlösung leitet, 2) durch Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff (S. 72) mit PbO oder Bleiacetat und Alkali (B. 18, 3220). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verbindet sich mit H_2S wieder zu Phenylsulfoharnstoff.

Diphenylcyanamid $(C_6H_5)_2N.CN$, Schmp. 73°, aus α s-Diphenylthioharnstoff (S. 72) mit ammoniakalischer Silberlösung (B. 26, R. 607).

Carbodiphenylimid $C_6H_5N:C:NC_6H_5$, bildet eine dicke Flüssigkeit, die sich unter gewöhnlichem Druck nicht unverändert destilliren lässt, aber bei

30 mm unzersetzt bei 218° übergeht. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert sich das Carbodiphenylimid zum Theil in eine polymere, bei 161° schmelzende Modification um, die das dreifache Molekulargewicht besitzt (B. 28, 1004). Carbodiphenylimid entsteht 1) durch Einwirkung von HgO auf eine Lösung von sym. Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) in Benzol, 2) durch Destillation von α -Triphenylguanidin (S. 74). Mit Wasser verbindet es sich zu sym. Diphenylharnstoff, mit H₂S zu sym. Diphenylsulfoharnstoff, mit Anilin zu α -Triphenylguanidin (vgl. auch o-Phenylendiamin (S. 82).

Triphenylmelamin, Triphenylcyanurtriamid C₃N₃(NHC₆H₅)₃, Schmp. 228°, entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin auf 250–300° (B. 18, 3218).

Hexaphenylmelamin C₃N₃[N(C₆H₅)₂]₃, Schmp. 300°, aus Cyanurchlorid und Diphenylamin.

Triphenylisomelamin C₃(NC₆H₅)₃(NH)₃, Schmp. 185°, entsteht durch Polymerisation von Phenylecyanamid (S. 75), ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm schrittweise die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isoocyanursäure-triphenylester (S. 75) (B. 18, 3225).

Ausser dem normalen und dem Isotriphenylmelamin sind noch asym. Triphenylmelamine bekannt (B. 18, 228).

Dicarbonsäureanilide.

Die Oxalsäure und ihre Homologen, sowie die ungesättigten Dicarbonsäuren bilden Anilsäuren und Dianilide, entsprechend den Aminsäuren und Diamiden (I, 428). Diejenigen Dicarbonsäuren, welche Anhydride zu bilden vermögen, geben ausserdem Anile oder Phenylimide, entsprechend den Imiden (I, 440).

Die Anilsäuren erhält man 1) durch theilweise Spaltung der Dianilide, 2) durch Vermischen der Aether- oder Chloroformlösungen der Anhydride mit Anilin (B. 20, 3214), 3) aus den Anilen durch Aufspaltung. Aus den Anilsäuren werden die Anile durch Behandlung mit PCl₅ (B. 21, 957), oder Acetylchlorid zurückgebildet, die auch beim Erhitzen der Säuren oder Anhydride mit Anilin auftreten. Eine grössere Anzahl dieser Verbindungen sind im ersten Theil im Anschluss an die betreffenden Säuren erwähnt worden.

Phenylaminabkömmlinge der Oxalsäure. Oxanilsäure C₆H₅NH.CO.CO₂H, Schmp. 150° (über eine isomere Oxanilsäure, Schmp. 210°, s. A. 270, 295) entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin (B. 23, 1820), aus Oxanilid mit alkohol. Kali, aus Citraconanilsäure (I, 455) durch Oxidation mit MnO₄K. (B. 23, 747). **Methylester**, Schmp. 114°, (A. 254, 10). **Aethylester**, Schmp. 66°. **Chlorid**, Schmp. 82° (B. 23, 1823).

Oxanilid (CONHC₆H₅)₂, Schmp. 245°. **Tetra-p-tolyloxamid** [CON[4](C₆H₄[1]CH₃)₂]₂, Schmp. 127°, aus p-Ditolylharnstoffchlorid. **Oxanilidoxim** [C:(NOH)(NHC₆H₅)₂], schmilzt bei 215° unt. Zers., entsteht aus **Dibromglyoximperoxyd** (I, 413). **Halborthooxalsäuredianilidomethylester** CO₂CH₃.C(NH.C₆H₅)₂OCH₃ und **Phenylimidoxalsäuredimethylester** CO₂CH₃.C:NC₆H₅(OCH₃), Schmp. 111°, entstehen aus Dichloroxalsäureester (B. 28, 60) und Anilin.

Phenylloxaminsäurediphenylamidin C₆H₅NHCO.c<NHC₆H₅/NC₆H₅; Schmp. 134°, aus Halborthooxalester (I, 427) und aus **Oxanildichloridsreaethylester** (A. 184, 268).

o-Nitrooxanilsäure, Schmp. 112°. o-Dinitrooxanilid (A. 209, 369).

Malonanilsäure $C_6H_5NHCOCH_2CO_2H$ schmilzt bei 132° unter Zersetzung in CO_2 und Acetanilid. Sie entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung von acetylphenylcarbaminsäurem Natrium aus Natriumacetanilid mit CO_2 , beim Erhitzen auf 140° (B. 18, 1359). Mit PCl_5 bildet sie *Trichlorchinolin* (B. 18, 2975). Malonanilid $CH_2(CONHC_6H_5)_2$, Schmp. 223° (B. 17, 135, 235).

Succinanilsäure, Succinanil (I, 440).

Fumaranilsäure, Fumaranilsäurechlorid, Fumarsäuredianilid (I, 449). Maleinanilsäure, Maleinanil (I, 450). Dichlormaleinanil, Dichlormaleinanildichlorid, Dichlormaleinanildimethylester, Dichlormaleinimidanil, Dichlormaleinindlanil (I, 454). Citraconanilsäure, Citraconanil (I, 455). Itaconanilsäure (I, 456).

Anilidodicarbonsäuren vgl. Phenylasparaginanilsäure, Phenylasparaginil (I, 476). β -Anilidobrenzweinsäure (I, 478). Pseudoitaconanilsäure (I, 479).

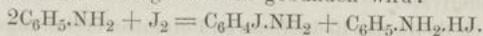
Phenylirte Ureide von Dicarbonsäuren: Phenylparabansäure $\begin{matrix} N(C_6H_5)-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix}$, Schmp. 208° und Diphenylparabansäure, Schmp. 204°, entstehen z. B. aus den entsprechenden Carbamiden mit Aethoxalsäurechlorid (J. pr. Ch. [2] 32, 20).

Substitutionsproducte des Anilins. Von den Substitutionsproducten der primären Phenylamine beanspruchen nur die Anilinabkömmlinge eine grössere Bedeutung, da an ihnen die Gesetzmässigkeiten der Substitution von aromatischen Amidoverbindungen beobachtet wurden und sie Zwischenglieder bei zahlreichen Constitutionsbestimmungen sind.

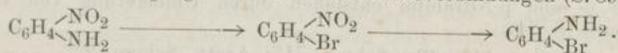
Halogenaniline. Bildungsweisen. 1) Das Anilin unterliegt, wie das Phenol, weit leichter der Substitution als das Benzol. Lässt man auf die wässrige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so treten die Halogenatome in [2,4,6]-Stellung.

Geht man vom Acetanilid (S. 68) aus, so erhält man durch Cl und Br zunächst p- und o-Monosubstitutionsproducte, letztere werden sogleich in op-Disubstitutionsproducte umgewandelt. Lässt man dagegen Cl und Br bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure auf Anilin einwirken, so entstehen m-Verbindungen. Durch die Verbindung mit den starken Säuren wird der Charakter der Amidogruppe negativ (B. 22, 2903). Die meta-substituirten Aniline bilden Tetra- und Pentasubstitutionsproducte (B. 15, 1328).

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird:



2) Glatt gewinnt man die Monohalogenaniline aus den Monohalogennitroverbindungen, die ihrerseits aus den Nitroamidoverbindungen erhalten werden. Die Uebergänge vermitteln die Diazoverbindungen (S. 89), z. B.:



Das p-Chloranilin ist eine stärkere Basis als die o- und die m-Verbindung (B. 10, 974).

	[1,2]-, o-		[1,3]-, m-		[1,4]-, p-		
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	—	—	—	—	flüssig	188°	(A. 243, 222)
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	flüssig	207°	flüssig	230°	70°	230°	(A. 176, 27)
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	31°	229°	18°	251°	63°	zers.	(B. 8, 364)
$\text{JC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	56°	—	27°	—	63°	—	(G. 17, 487)

Von den höheren Halogensubstitutionsproducten des Anilins seien die folgenden erwähnt: Aus Acetanilid entstehen:

α -[1NH₂,2,4]-Dichloranilin, Schmp. 63°, Sdep. 245° (B. 7, 1602).
 α -[1NH₂,2,4]-Dibromanilin, „ 79° (A. 121, 266).

Aus den entsprechenden Nitroverbindungen wurden erhalten:

β -[1,4,2NH₂]-Dichloranilin, Schmp. 54°, Sdep. 250° (A. 196, 215).
 β -[1,4,2NH₂]-Dibromanilin, „ 51° (A. 165, 180).

Aus Anilin entstehen mit Cl und Br:

[1NH₂,2,4,6]-Trichloranilin, Schmp. 77°, Sdep. 262° (J. pr. Ch. [2] 16, 449; B. 27, 3151).

[1NH₂,2,4,6]-Tribromanilin, „ 119° (B. 16, 635).

Man kann die 5 Benzolwasserstoffatome des Anilins durch Chlor oder Brom substituieren:

Pentachloranilin, Schmp. 232°. Pentabromanilin, Schmp. 222°.

Eliminiert man mittelst der Diazoverbindungen (S. 89) die Amidgruppe, so erhält man Halogenbenzole.

Nitraniline $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ sind isomer mit der Diazobenzolsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNO}_2$ (S. 84). Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. 1) Um Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, nitriert man Acetanilid (S. 77). Durch die Acetylgruppe wird die Amidgruppe geschützt, es entstehen zunächst p- und o-Nitracetanilid. Nitriert man aber Anilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, so entsteht neben Para- und Orthonitranilin auch Metanitranilin (B. 10, 1716; 17, 261), und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen (S. 77). Es findet hierbei eine Bindung der Amidgruppe und gleichsam Umwandlung in eine saure Gruppe statt, wodurch Metasubstitution hervorgerufen wird (S. 53).

2) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180° erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenoläther, wie $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$, mit wässrigem Ammoniak. In beiden Fällen reagiren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate.

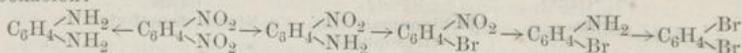
3) Durch theilweise Reduction von Polynitroverbindungen (S. 55, 56).

4) Durch Erhitzen von Nitroamidobenzolsulfosäuren mit Salzsäure auf 170° (B. 18, 294).

5) o- und p-Nitranilin entstehen durch Umlagerung von Diazobenzolsäure (S. 84):

[1,2]-, o-Nitranilin,	Schmp. 71°;	Acety. Schmp. 92°.
[1,3]-, m-Nitranilin,	„ 114°;	„ „ 142°.
[1,4]-, p-Nitranilin,	„ 147°;	„ „ 207°.

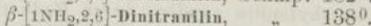
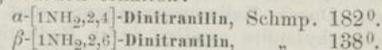
Die Basicität der Nitraniline nimmt schrittweise ab in der Reihenfolge m-, p-, o- (B. 19, 337). Die Nitroaniline verknüpfen die Diamido- und Dinitrobenzole mit den Nitrohalogen-, Amidoalogen- und Dibrombenzolen:



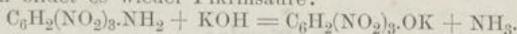
Ortho- und Paranitranilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von NH_3 , die entsprechenden Nitrophenole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$; noch leichter reagieren Di- und Trinitroaniline.

Mit der Vermehrung der Zahl der Nitrogruppen nehmen die Nitraniline immer mehr den Charakter von Säureamiden an.

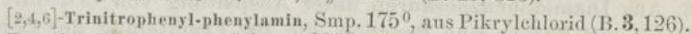
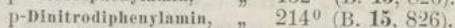
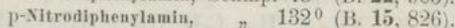
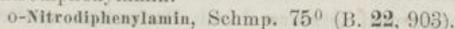
Aus den entsprechenden Dinitrophenolen oder Polynitrohalogenbenzolen mit NH_3 wurden erhalten:



$[\text{1NH}_2,2,4,6]\text{-Trinitranilin, Pikramid } (\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$, Schmp. 186° , entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 52) oder des Pikrinsäureäthers; ersteres reagiert mit wässrigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangefarbene Nadeln und schmilzt bei 186° . Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:



Nitrodiphenylamine. Während sich Chlor- und Brombenzol nicht mit Anilin umsetzen, erhält man aus o-Bromnitrobenzol und aus Polynitrohalogenbenzolen mit Anilin neben Anilinhalogenhydrat Nitrodiphenylamin. Man kann auch ein Säureradical, z. B. Benzoyl, in die Imidogruppe einführen und dann nitriren. Bei der Nitrirung von Diphenylamin selbst entsteht Hexanitrodiphenylamin.



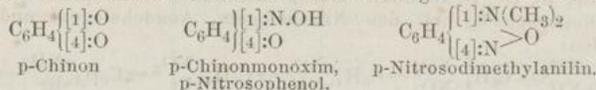
Hexanitrodiphenylamin, Schmp. 238° , ist eine Säure. Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz ist ein ziegelrothes Pulver; es fand vor Einführung der Azofarben unter dem Namen Aurantia als Orange-Farbstoff für Wolle und Seide Verwendung.

Nitroverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine.

Bildungsweisen: 1) Behandelt man die Nitrosamine von Monomethylanilin oder Diphenylamin (S. 84) mit alkoholischer Salzsäure, so lagern sie sich um in p-Nitrosoverbindungen (B. 19, 2991). 2) Die tertiären Dialkylaniline liefern mit salpetriger Säure oder ihre Chlorhydrate mit Natriumnitrit p-Nitrosoverbindungen (Baeyer u. Caro, B. 7, 963). 3) Die Nitrosophenole liefern mit Ammoniumacetat und Chlorammonium geschmolzen p-Nitrosoaniline (B. 21, 729).

Verhalten. Die p-Nitrosoverbindungen der secundären und der tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine (I, 163). Die Nitrosophenole werden von den meisten Chemikern als die Monoxime der Parachinone aufgefasst. Im Anschluss an diese Formulirung der Nitrosophenole sind

viele geneigt, die p-Nitroverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten:



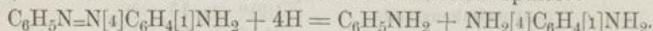
p-Nitrosoanilin $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}_2$, Schmp. 173° , stahlblaue Nadeln (B. 21, 729). **p-Nitrosomonomethylanilin** $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NHCH}_3$, Schmp. 118° , bildet blauschillernde Blätter, ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und aus der Lösung mit CO_2 fällbar. Beim Erhitzen mit Natronlauge zerfällt es in Methylamin und Nitrosophenolnatrium. **p-Nitrosomonaethyl-anilin**, Schmp. 78° .

p-Nitrosodimethylanilin $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 85° , bildet grosse grüne Blätter. Durch Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium wird es zu p-Nitrodimethylanilin oxydirt, durch Reduction wird es in das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin umgewandelt. Natronlauge spaltet es in Nitrosophenol und Dimethylamin. Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. **p-Nitrosodiaethylanilin**, Schmp. 84° .

p-Nitrosodiphenylamin, Schmp. 143° , bildet grüne Tafeln und wird aus Diphenylnitrosamin mit Salzsäuregas erhalten (B. 20, 1252; 21, R. 227).

C. Diamine.

Bildungsweisen. Die aromatischen Diamine, deren Amidogruppen am Benzolkern stehen, werden 1) durch Reduction a) der Nitroamido-, b) der Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure bereitet. 2) Aus Monaminen, indem man diese in Amidoazokörper (S. 95) umwandelt und letztere durch Reduction spaltet:



3) Aus Diamidobenzoë Säuren unter Abspaltung von CO_2 durch Erhitzen mit Baryt, eine Reaction, die zur Ermittlung der Constitution der drei Phenylendiamine von besonderer Bedeutung geworden ist (S. 21).

4) Diphenylirte Diamidobenzole $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Dioxybenzole: *Resorcin* und *Hydrochinon* (s. d.) mit Anilin und CaCl_2 oder ZnCl_2 .

Eigenschaften. Die Diamine sind feste farblose, unzer setzt flüchtige Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Kennzeichnend sind die Färbungen ihrer Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid. Die Amidwasserstoffatome sind in derselben Weise ersetzbar wie bei den Monaminen.

Diamidobenzole oder **Phenylendiamine** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Die o-Verbindung wird aus o-Nitranilin bereitet. Am leichtesten ist die m-Verbindung aus m-Dinitrobenzol (S. 51) zugänglich. Die p-Verbindung wird durch Spaltung von Amidoazobenzol erhalten (Z. f. Ch. (1866) 136). Ueber die Bedeutung der Beziehungen der drei Phenylendiamine zu den 6 Diamidobenzoë Säuren s. S. 21.

[1,2]-, o-Phenylendiamin,	Schmp. 102°,	Sdep. 252°.
[1,3]-, m-Phenylendiamin,	" 63°,	" 287°.
[1,4]-, p-Phenylendiamin,	" 147°,	" 267°.

o-Phenylendiamin wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt unter Bildung von Diamidophenazinchlorhydrat (B. 27, 2782). Bei der S. 82 gegebenen Uebersicht über die zahlreichen o-Condensationen, deren die o-Diamine fähig sind, ist das o-Phenylendiamin meist als Beispiel benutzt. o-Amidophenylurethan, Schmp. 86°.

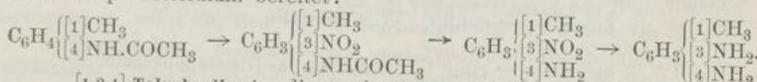
m-Phenylendiamin geht mit salpetriger Säure in *Triamidoazobenzol* (s. d.) oder *Bismarckbraun* über, es färbt daher eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren in Wasser dienen (B. 14, 1015). Ueber Einwirkung von COCl_2 , CS_2 und Oxalester vgl. B. 7, 1263; 21, R. 521; 24, 2113.

p-Phenylendiamin oxydirt sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatrothen Krystallen des bei 230—231° unter Zersetzung schmelzenden **Tetraamidodiphenyl-p-azophenyl** $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{matrix} [1]\text{N}[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,5](\text{NH}_2)_2 \\ [4]\text{N}[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,5](\text{NH}_2)_2 \end{matrix}\right.$ (B. 27, 480). Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es in *Chinon* (s. d.), durch Chlorkalk in *Chinondichlorimid* (s. d.) verwandelt. p-Amidodimethylanilin $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 41°, Sdep. 257°, wird durch Reduction von p-Nitroso- oder p-Nitrodimethylanilin (S. 80) und durch Spaltung von *Helianthin* (S. 125) oder p-Dimethylamidoazobenzol (B. 16, 2235) gewonnen. In saurer Lösung gibt es mit H_2S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung: *Methylenblau* (s. d.), und dient daher als empfindlichstes Reagens auf Schwefelwasserstoff. Formyl-p-amidodimethylanilin s. B. 27, 602.

Diamidotoluole, Toluylendiamine. Die 6 der Theorie nach denkbaren Isomeren sind bekannt:

1. [1 CH_3 ,2,3]-Toluylendiamin, Schmp. 61°, Sdep. 255° (A. 228, 243).
2. [1 CH_3 ,3,4]-Toluylendiamin, " 88°, " 265°
3. [1 CH_3 ,2,4]-Toluylendiamin, " 99°, " 280° (vgl. Toluylenroth).
4. [1 CH_3 ,2,6]-Toluylendiamin, " 103° (B. 17, 1959).
5. [1 CH_3 ,3,5]-Toluylendiamin. flüssig, Sdep. 284° (A. 217, 200).
6. [1 CH_3 ,2,5]-Toluylendiamin, Schmp. 64°, " 273°.

[1,3,4]-Toluylendiamin ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin, es wird aus p-Acettoluidin bereitet:



[1,2,4]-Toluylendiamin dient als Ausgangskörper zur Bereitung von *Toluylenroth* (s. d.).

Xylylendiamine: [1,3,2,4]-Diamido-m-xytol, Schmp. 64° (B. 17, 2426). [1,3,4,6]-Diamido-m-xytol, Schmp. 104°. [1,2,3,5]-, o-Diamido-m-xytol, Schmp. 77°. [1,2,3,5,6]-, o-Diamidopsendoenmol, Schmp. 90°. [1,4,3,5,6]-, p-Diamidopsendoenmol, Schmp. 78° (B. 24, 1647). Diamidomesitylen, Schmp. 90° (A. 141, 134; 179, 176) u. a. m.

Di- und tetraalkylirte Phenylendiamine s. S. 102.

Phenylirte Phenylendiamine oder o- und p-Amidodiphenylaminderivate entstehen durch die sog. o- oder p-Semidinumlagerung geeigneter Hydrazobenzole (S. 103).

Die Condensationen der o-Diamine.

Die o-Diamine besitzen in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, Condensationsproducte zu bilden, und zwar meist aus fünf oder sechs Atomen

bestehende Ringsysteme, die im Zusammenhang erst bei den *heterocyclischen* Kohlenstoffverbindungen abgehandelt werden. Den m- und p-Diaminen geht diese Fähigkeit ab. Die Condensation erfolgt, indem Wasserstoffatome beider Amidgruppen eines o-Diamins durch mehrwerthige Atomgruppen ersetzt werden; manchmal treten dabei die in o-Stellung befindlichen Stickstoffatome untereinander in Bindung.

1) Durch Einwirkung von SO_2 und SeO_2 entstehen *Piazthiole* (s. d.) und *Piazselenole* (s. d.).

2) Durch salpetrige Säure werden *Azimide* (s. d.) erhalten.

3) Mit Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden, sowie mit Aldehyden liefern die o-Diamine *cyclische Amidine: Anhydrobasen* oder *Aldehydine* (Ladenburg), Substanzen, die mit den *Glyoxalinen* (I, 316) oder *Imidazolen* nahe verwandt sind und später im Anschluss an diese abgehandelt werden. Derartige Condensationen treten auch ein bei der Reduction acidylirter o-Nitroamidverbindungen (Hobrecker).

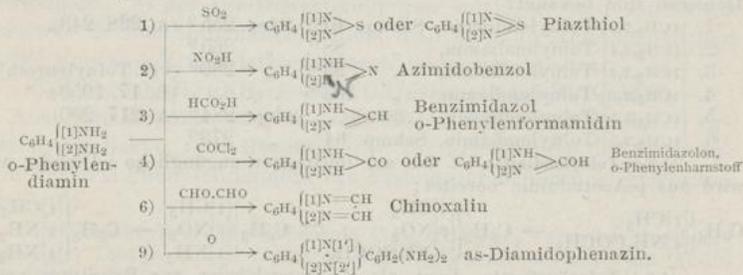
4) Durch COCl_2 und CSCl_2 oder CS_2 bilden sich *cyclische Harnstoff-* und *Thioharnstoffderivate*, ebenso durch Condensation mit Harnstoff und Thioharnstoff sowie mit Rhodanammium (S. 83).

5) Durch Carbodiimide (S. 76) und Phenylsenföle (S. 75) entstehen *cyclische Guanidinderivate*.

6) Sehr bemerkenswerth ist ferner die Umsetzung von o-Diaminen mit Glyoxal und anderen α -Dicarbonylverbindungen, auch mit Traubenzucker, unter Wasseraustritt zu sog. *Chinoxalinen* (Hinsberg).

Verwandte sechsgliedrige Ringe bilden sich 7) durch Condensation von o-Diaminen mit Cyan. 8) Durch Condensation mit o-Dioxybenzol.

9) Durch Oxydation von o-Phenylendiamin entsteht *as-Diamidophenazin*.



Aehnliche Condensationsreactionen, wie die o-Diamine, zeigen die *o-Amidophenole* und die *o-Amidothiophenole*.

Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine.

1) Die Paradiamine vermögen verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch geeignete Oxydation eines Gemenges der Paradiamine mit primären Monaminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sich *Indamin-* und *Indophenol-*farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine* (s. d.). Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von H_2S bilden alle Paradiamine, welche eine freie NH_2 -Gruppe enthalten, S-haltige Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe (Lauth'sche Farbstoffe). Durch Oxydation mit MnO_2 und SO_4H_2 gehen die p-Diamine in Chinone über, die am Geruch kenntlich sind. Mit Eisenchlorid (B. 17, R. 431) färben sich die Diamine s. oben o-Phenylendiamin.

2) o-Diamine bilden mit salpetriger Säure *Azimid*-verbindungen (s. o.), die m-Diamine braune Amidoazofarbstoffe (s. *Phenylenbraun* S. 102: Reaction auf salpetrige Säure B. 11, 624, 627), bei Ueberschuss von salpetriger Säure entstehen in saurer Lösung Bis-diazoverbindungen; die p-Diamine bilden ebenfalls Bis-diazoverbindungen.

3) Mit Rhodanammonium erwärmt, liefern die Chlorhydrate der Diamine Dirhodanate $C_6H_4(NH_2)HSCN)_2$. Die Rhodanate der o-Diamine geben auf 120° erhitzt cyclische Sulfoharnstoffe, wie $C_6H_4(NH)_2CS$, die durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht entschweifelt werden. Dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann, B. 18, R. 326).

4) Mit Senfölen liefern die Diamine Di-sulfoharnstoffe. Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die o-Abkömmlinge in einen cyclischen Phenylensulfoharnstoff und Dialkylsulfoharnstoff, wobei die geschmolzene Masse bald wieder erstarrt. Die m-Abkömmlinge schmelzen unzersetzt, die p-Abkömmlinge zersetzen sich völlig (B. 18, R. 327; 19, 808).

5) Die o-Diamine zeigen noch eine Reihe anderer Condensationsreactionen, die oben zusammengestellt sind und, da die m- und p-Diamine sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten, ebenfalls zur Unterscheidung der ersteren von den letzteren dienen können. Zum Nachweis der o-Diamine benutzt man das Verhalten gegen *Phenanthrenchinon* (s. d.); noch empfindlicher ist das Verhalten gegen *Krokon säure* (B. 19, 2727). Beide Reactionen beruhen auf der Bildung von Chinoxalinderivaten.

Triamine. Die drei theoretisch möglichen Triamidobenzole sind bekannt, allerdings das symmetrische nur in Form von Salzen. [1,2,3]-Triamidobenzol, Schmp. 103° , Sdep. 330° (A. 163, 23), aus Triamidobenzoësäure, dem Reductionsproduct der *Chrysanissäure*. [1,2,4]-Triamidobenzol, Schmp. 132° , Sdep. 340° , aus *Chrysoïdin* (B. 10, 659; 15, 2196) oder Diamidoazobenzol (S. 101) und aus entsprechenden Nitroamidoverbindungen (B. 19, 1253). Durch Oxydation an der Luft geht es in einen *Eurhodin*-farbstoff über (B. 22, 856). [1,3,2,3,4]-Triamidotoluol (B. 14, 2657).

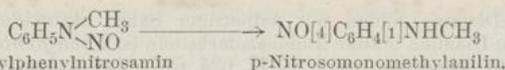
Tetramine. v-, [1,2,3,4]-Tetramidobenzol, aus *Dichinoyltetroxim* durch Reduction (B. 22, 1649). s-, [1,2,4,5]-Tetramidobenzol, aus Dinitro-m-phenylendiamin, zeigt die Reactionen der o- und der p-Diamine (B. 22, 440).

Pentamine. Pentamidobenzol, aus Trinitro-m-phenylendiamin. Pentamidotoluol $CH_3C_6H_4(NH_2)_5$, aus Trinitro-s-toluylendiamin (B. 26, 2304).

Mit der Zahl der Amidgruppen wächst die Unbeständigkeit der Polyamine.

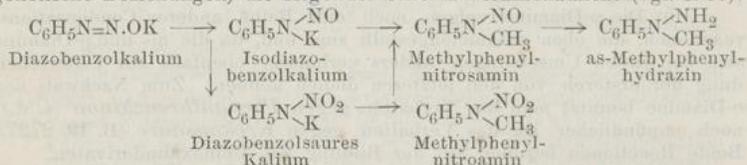
6. Phenyl-nitrosamine.

Nitrosoverbindungen werden auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine (I, 169) aus den Chlorhydraten sec. aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaction, die zur Unterscheidung und Trennung der secundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann, da die Nitrosamine aus der sauren Lösung eines Basengemenges als Oele ausgefällt werden. In alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (S. 80):



Durch Reduction bilden sie Hydrazine oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen secundären Basen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig (B. 10, 329; 22, 1006; A. 190, 151) und zersetzen sich bei der Destillation.

Nicht nur mit den secundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engen genetischen Beziehungen. Diazobenzolkalium (S. 87) lässt sich in Isodiazobenzol- oder Phenylnitrosaminkalium umlagern, das mit JCH_3 in Phenylmethylnitrosamin übergeht, dessen Reduktionsproduct *as*-Phenylmethylhydrazin ist. Isodiazobenzolkalium lässt sich zu diazobenzolsaurem Kalium oder Phenylnitraminkalium oxydiren. Letzteres liefert mit JCH_3 den α -Diazobenzolsäuremethyläther, das Phenylmethylnitramin, das zu Phenylmethylnitrosamin und *as*-Phenylmethylhydrazin reducirt werden kann, genetische Beziehungen, die folgendes Schema veranschaulicht (vgl. S. 87):



Phenylmethylnitrosamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$, Schmp. 12—15°, s. auch Diazobenzol (S. 87), ferner B. 27, 365 Anm. Durch schmelzendes Kali wird die Methylgruppe durch Kalium ersetzt, es entsteht Isodiazobenzolkalium (S. 88). **Phenyläthylnitrosamin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$, gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel (B. 7, 218). **Diphenylnitrosamin** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$, Schmp. 66°, blassgelbe Tafeln. Es löst sich in der conc. SO_4H_2 mit dunkelblauer Farbe.

Nitrosoanilide: Nitrosoformanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{CHO}$, Schmp. 39°, aus Formanilid in Eisessig mit salpetriger Säure. Nitrosoacetanilid, Schmp. 40° (B. 9, 463; 10, 959). Ueber die Auffassung des freien Diazobenzols als *Nitrosamin des Anilins* $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NHNO}$ s. S. 87.

7. Phenylnitramine.

Diazobenzolsäure, Nitranilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NO}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N.OOH}$, Schmp. 46°, farblose Krystalle, entsteht: 1) durch Oxydation von Diazo- und Isodiazobenzolkalium mit Ferridcyankalium (B. 27, 2602) oder Kaliumpermanganat (B. 28, R. 82); 2) durch Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd (B. 27, 584); 3) durch Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit Alkalien (B. 28, R. 31) neben Nitrosobenzol (B. 27, 1273); 4) aus Nitrylchlorid und Anilin (B. 27, 668); 5) aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, ähnlich wie Acetanilid aus Anilinacetat. Nach den Bildungsweisen 2) und 5) wurde eine Reihe anderer Diazobenzolsäuren bereitet.

Eigenschaften und Verhalten. Im Licht, beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren lagert sich die Diazobenzolsäure um in ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitranilin (S. 78), mit denen sie isomer ist. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Isodiazobenzolnatrium und dieses leicht in Phenylhydrazin (B. 27, 1181) über, mit Zink und Essigsäure liefert sie Diazobenzol. Sie bildet Salze. Kaliumsalz $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$

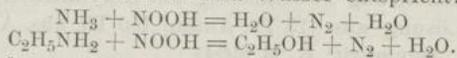
und Natriumsalz, glänzend weisse Blättchen. Mit JCH_3 ergibt das Natriumsalz den α -Methylester, das Phenylmethylnitramin $C_6H_5N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \\ NO_2 \end{smallmatrix}$, Schmp. 39° , der sich mit Schwefelsäure in *o*- und *p*-Nitromethylanilin umlagert, mit Kalilauge erhitzt Methylanilin liefert und sich zu *as*-Methylphenylhydrazin, Monomethylanilin und Methylphenylnitrosamin reduciren lässt. Mit Jodmethyl ergibt das Silbersalz den β -Diazobenzolsäuremethylester $C_6H_5N:NOOCH_3$, gelbbraunes, heliotropartig riechendes Oel (B. 27, 359).

Homologe Diazobenzolsäuren. *o*-Diazotoluolsäure, farbloses Oel. *p*-Diazotoluolsäure, Schmp. 52° . Diazopseudocumolsäure, Schmp. 87° . *o*-, *m*-, *p*-Nitrodiazobenzolsäure schmelzen bei 65° , 86° , 111° (B. 28, 399).

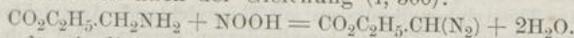
8. Diazverbindungen.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und als Zwischenkörper bei der Bildung der wichtigen sog. Azofarben für Wissenschaft und Farbstofftechnik von gleich hervorragender Bedeutung.

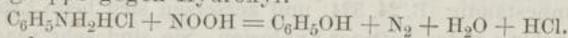
Bei den primären aliphatischen Aminen wurde das Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure betont, welches gestattet, die Amidogruppe gegen Hydroxyle auszutauschen, eine Wechselwirkung, die der Zersetzung des Ammoniaks selbst mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser entspricht:



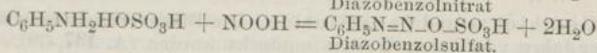
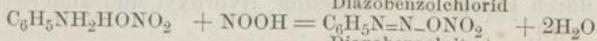
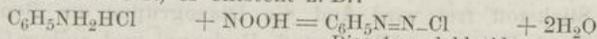
Unter den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Aldehydsäuren trat uns in dem Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Glycocoll ester eine Verbindung entgegen, bei welcher die Gruppe $-N=N-$ mit einem Kohlenstoff sich vereinigt hatte, der *Diazoessigester*, entstanden nach der Gleichung (I, 360):



Verwandt mit dieser letzteren Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf aliphatische Amidosäureester, aber weit früher beobachtet, ist die gemässigte Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze aromatischer primärer Amine. Lässt man salpetrige Säure auf die wässrige Lösung der Salze primärer aromatischer Amine ohne Abkühlung einwirken, so erfolgt, wie bei den aliphatischen Aminen, ein Ersatz der Amidogruppe gegen Hydroxyl:



Kühlt man dagegen, so werden drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt, es entsteht z. B.:

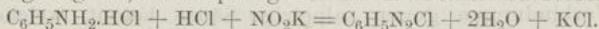


Diazobenzolechlorid
Diazobenzolnitrat
Diazobenzolsulfat.

Diese aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich dadurch von den aliphatischen, dass die zweiwerthige Gruppe —N=N— nicht mit beiden, sondern nur mit einer Affinität an einem Kohlenstoffatom hängt, die zweite Affinität ist mit einem anderen einwerthigen Radical gesättigt. Durch Kochen mit Wasser gehen die Verbindungen beider Klassen in Oxyverbindungen über:

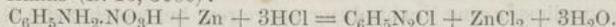


Bildungsweise der Diazobenzole. 1a) Man leitet gasförmige salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure, in einen Brei des zu diazotirenden Salzes mit Wasser. Dabei wird durch Eis gekühlt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gefällt. 1b) Man versetzt die gekühlte Lösung des zu diazotirenden Salzes mit soviel Säure, als nöthig ist (B. 8, 1073; 25, 1974 Anm.), um aus Kalium- oder Natriumnitrit, dessen Lösung man unter guter Kühlung zugeibt, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen:



2) Da die Diazobenzolsalze in Wasser weit leichter als in Alkohol löslich sind, so führt man, um die festen Diazosalze zu bereiten, die Diazotirung zweckmässig mit Alkylnitriten (I, 143) in alkoholischer Lösung aus (15 Th. Anilin, 150 Th. abs. Alkohol, 20 Th. SO_4H_2 , 20 Th. Amylnitrit; B. 23, 2994).

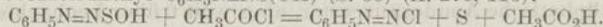
3) Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das Nitrat eines Amins (B. 16, 3080):



4) Aus Nitrosoacetanilid durch Verseifung mit Alkalilauge (B. 27, 915).

5) Aus Phenylhydrazinen mit HgO (S. 106).

6) Aus Thionylphenylhydrazon mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden. Thionylphenylhydrazon reagirt dabei in der Form von Diazobenzolsulfoxyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NS}(\text{OH})$ (S. 88) (A. 270, 116):



Eigenschaften. Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig (B. 24, 324) und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Sie sind sehr reaktionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Geschichte und Constitution. Die Diazoverbindungen sind Ende der 50er Jahre von Peter Griess entdeckt worden (A. 137, 39). Griess

fasste die Salze der Diazverbindungen auf als Additionen von $C_6H_4N_2$ und den Säuren, z. B. HCl. Kekulé bewies, dass die Azogruppe nur ein Wasserstoff des Benzols ersetzt und andererseits das Radical der Säure festhält, z. B. $C_6H_5-N=N.Cl$ (Z. f. Ch. N. F. (1866) 2, 308; Chemie der Benzolderivate I, 223). Dem gegenüber sahen Blomstrand, A. Strecker und E. Erlenmeyer sen. in den Diazosalzen Ammoniumsalze, z. B. $C_6H_5N(Cl)\equiv N$.

Als Beweis für die Thatsache, dass die Azogruppe N_2 ein Benzolwasserstoffatom ersetzt, wird die Existenz von Körpern, wie Tetrabrombenzolsulfanilsäure Diazid $C_6Br_4\left\langle \begin{array}{c} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$ (B. 10, 1537) angeführt. Zu Gunsten der Kekulé'schen Formulirung sprechen die Beziehungen der *Diazobenzol*-salze zu den *Hydrazinen* (E. Fischer, A. 190, 100) und den *gemischten Azoverbindungen*.

Von Neuem ist die Frage nach der Constitution der Diazverbindungen aufgeworfen worden durch die Entdeckung von Schraube und Schmidt, dass sich das *Diazobenzolkalium* in ein isomeres *Isodiazobenzolkalium* umwandeln lässt (B. 27, 514). Da aus dem Isodiazobenzolkalium das diazobenzolsaure Kalium und aus beiden Kaliumsalzen Phenylmethylnitrosamin und Phenylmethylnitroamin entstehen, so kam man zu folgenden Formeln für diese Verbindungen:

Isodiazobenzolkalium $C_6H_5NK.NO \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO$ Phenylmethylnitrosamin
Diazobenzol. Kalium $C_6H_5NK.NO_2 \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO_2$ Phenylmethylnitroamin.

Neuerdings sieht Bamberger das Diazobenzol als $C_6H_5N(OH)\equiv N$ (J. pr. Ch. [2] 51, 585) und das Isodiazobenzol als $C_6H_5N=N.OH$ an. Der letzteren Formel giebt er vor der Nitrosaminformel den Vorzug, weil die Isodiazohydrate aus Nitrosoalphylen und Hydroxylamin entstehen (B. 28, 1218). Ueber die stereochemische Formulirung von Diazo- und Isodiazoverbindungen vgl. B. 28, 741.

Diazobenzol $C_6H_5N=N.OH$ oder $C_6H_5NH.NO$ oder $C_6H_5N(OH)\equiv N$ wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zersetzt (A. 137, 58; B. 23, 3033).

Diazobenzolkalium $C_6H_5N=N.OK$ entsteht durch Eintragen einer gesättigten wässrigen Lösung eines Diazosalzes, z. B. Diazobenzolchlorid in viel überschüssige 80procentige Kalilauge. Weiche perlmutterglänzende Blättchen, die sich quantitativ in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen.

Durch Fällen einer Lösung von Diazobenzolkalium mit Metallsalzlösungen sind schwere Metallsalze des Diazobenzols als Niederschläge erhalten worden (B. 23, 3035). $NO_2[4]C_6H_4[1]N.Na.NO$ liefert mit JCH_3 $NO_2[4]C_6H_4[1]N\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ NO \end{array}$, mit Silbernitrat $NO_2[4]C_6H_4[1]N=N.OAg$, aus dem JCH_3 zu $NO_2[4]C_6H_4[1]N=N.OCH_3$ führt (B. 27, 672, 2930, 2968).

Durch Oxydation von Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyanokalium entsteht wenig *Nitrosobenzol* (S. 54), *Nitrobenzol* (S. 50), *Azobenzol* (S. 99), *Diphenyl* (s. d.) und *Diazobenzolsäure* (S. 84), letztere als Hauptproduct (B. 27, 363), ebenso wirkt MnO_4K .

Isodiazobenzolkalium $C_6H_5N=NOK$ oder $C_6H_5NK.NO$ entsteht aus Diazobenzolkalium beim kurzen Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf $130-135^\circ$ (B. 27, 514) und durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenylmethylnitrosamin (S. 84) (B. 27, 514, 672, 680).

Diazobenzolmethylether $C_6H_5N=NOCH_3$, entsteht aus normalem oder Isodiazobenzolsilber mit Jodmethyl. Er ist ein gelbes, rasch dunkelndes,

erheblich flüchtiges Oel, das eigenartig, durchdringend betäubend riecht und sich bald nach der Darstellung freiwillig zersetzt. Mit siedender verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Stickstoff, Methylalkohol und Phenol (B. 28, 227). o- und p-Nitrodiazobenzolmethyläther $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}:\text{OCH}_3$ (B. 28, 236).

Diazobenzolchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, farblose Nadeln (B. 23, 2996). Platinchloriddoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$, gelbe Prismen. Diazobenzolzinchlorid $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{SnCl}_4$, weisse Blättchen. Diazobenzolgoldchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}:\text{AuCl}_3$ (A. 137, 52).

Diazobenzolbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$ scheidet sich in weissen Blättchen aus wenn man zu der ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_3$ wird aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisiert es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht Diazobenzolimid (S. 96). Durch Zersetzung mit Alkalien bildet sich neben Nitrosobenzol das diazobenzol-saure Kalium (S. 84). Durch Kochen mit Alkohol geht es in Brombenzol über (S. 90).

Diazobenzolnitrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}:\text{NO}_2$, lange farblose Nadeln, die durch gelindes Erhitzen, Stoss oder Druck heftiger explodiren als Knallquecksilber (I, 142) oder Jodstickstoff (Anorgan. Ch. 8. Aufl. S. 148).

Diazobenzolsulfat $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}:\text{SO}_3\text{H}$, farblose, prismatische Nadeln, die bei 100° explodiren. Es wird entweder aus Anilinsulfat durch Diazotiren oder aus Diazobenzolnitrat durch Schwefelsäure bereitet (Am. 9, 391).

Diazobenzolsulfoxyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NS}(\text{OH})$ (?) vgl. *Thionylphenylhydrazon* S. 86 und S. 110.

Diazobenzolsulfosäure, Benzol-azo-sulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$. Das Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfid Diazobenzolnitrat einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Unter anderen Bedingungen entsteht ein leicht zersetzliches orangefarbiges Salz, dessen Zusammensetzung nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist (B. 27, 1715, 1726, 2930). Durch Monokaliumsulfid wird Diazobenzolnitrat zu phenylhydrazinsulfosaurem Kalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSO}_3\text{K}$ reducirt (S. 110). Umgekehrt entsteht aus phenylhydrazinsulfosaurem Ammonium das benzolazosulfonsaure Ammonium durch Oxydation mit HgO (B. 27, 1245).

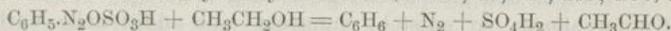
Die substituirten Aniline reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin. Das freie Diazochlor- und Diazobrombenzol sind krystallinische Körper, aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt. Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$, das sich in seiner Bildung und seinen Eigenschaften den Säureamiden nähert, vermögen keine Diazoverbindungen zu bilden.

Wie das Anilin können auch seine Homologen, bei welchen die Amidogruppe mit dem Benzolkern verbunden ist, wie die Toluidine, Xylidine u. a. m. (S. 60), Diazoverbindungen bilden. Aus m- und p-Phenylendiaminen können m- und p-Bisdiazobenzole erhalten werden (S. 83).

Die wichtigsten Zersetzungen der Diazobenzolsalze.

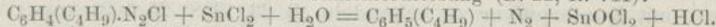
Die Zersetzungen der Diazosalze, bei denen unter Entwicklung von Stickstoff die Atome anderer Metalloide oder Atomgruppen an die Stelle treten, die vorher von Stickstoff besetzt war, sind von der grössten Bedeutung für die genetischen Beziehungen ungemein vieler verschiedenartiger Di- und Polysubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen (vgl. S. 20, 79).

1) Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: a) Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird (A. 137, 69; 217, 189; B. 9, 899):



Zuweilen wird beim Kochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Alkyloxy (O.C₂H₅) ersetzt, unter Bildung von Phenoläthern (B. 17, 1917; 18, 65; 26, R. 547). Beim Zersetzen der trockenen Diazosalze mit Alkohol entstehen hauptsächlich Phenoläther (B. 21, R. 99; 22, R. 657).

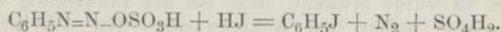
b) Durch Ueberführung in die Hydrazinverbindung und Kochen mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid (s. Phenylhydrazin). Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen beruht wahrscheinlich auch die Reaction beim Kochen der Diazochloride mit Zinnchlorürlösung (B. 22, R. 741):



c) Lösen der Diazoverbindung in Aetznatron und Versetzen mit Zimnoxydulnatron (B. 22, 587). Als Nebenproduct entstehen häufig auch Diphenylverbindungen (S. 91).

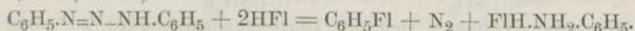
d) Man kocht Diazide von Sulfosäuren mit Kupferpulver und Ameisensäure (B. 23, 1632).

2) Ersatz der Diazogruppe durch Halogene: a) Man behandelt die Diazobenzolsalze mit Halogenwasserstoffsäuren. Am leichtesten wirkt von den vier Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure:

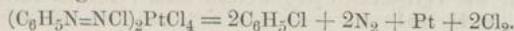


Die Halogenwasserstoffsäuren verwendet man oft in Eisessiglösung. Man kann auch so verfahren, dass man die Brom- oder Jodhydrate der Basen mit Salpetersäure behandelt.

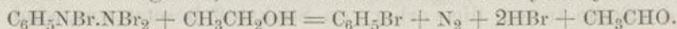
b) Man lässt concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Diazamidverbindungen (S. 92) einwirken, eine Reaction, die besonders für die Darstellung von Fluor- und Chlorverbindungen empfohlen wird (B. 21, R. 97):



c) Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Platinchlorid- oder Platinbromiddoppelverbindungen der Diazochloride oder Diazobromide für sich oder besser mit Soda oder Chlornatrium gemischt:

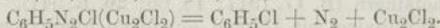


d) Nur zur Darstellung von Bromverbindungen eignen sich die sog. Diazobenzolperbromide, die durch Kochen mit Alkohol in die Bromide übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:



Die sämtlichen unter a), b), c) und d) geschilderten Reactionen wurden bereits von P. Griess beobachtet, an sie schliesst sich eine von Sandmeyer entdeckte Reaction (B. 17, 2650; 23, 1880), die einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig war. Dieselbe beruht auf durch Kupferoxydsalzen bewirkten Zersetzungen der Diazosalze:

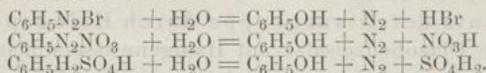
e) Versetzt man eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Kupferchlorür, so entsteht zunächst eine additionelle Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CuCl})\text{N}(\text{CuCl})\text{Cl}$, die sich beim Erwärmen umsetzt in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (B. 19, 810; 23, 1628; A. 272, 141):



In ähnlicher Weise wirkt auf die entsprechenden Diazobenzolsalze Kupferbromür und Kupferjodür.

Eine Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, die Diazoverbindung bei Gegenwart von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit Kupferpulver zu behandeln (B. 23, 1218; 25, 1091 Anm.).

3) Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. a) Kocht man die Salze der Diazoverbindungen, am besten die Sulfate, mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wie oben S. 86 schon erwähnt wurde:

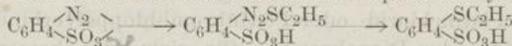


Bei der Zersetzung der Diazonitrate entstehen als Nebenproducte Nitrophenole. S. 89 wurde erwähnt, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Diazosalze neben den Kohlenwasserstoffen Alkylphenoläther (B. 17, 1918) entstehen, ähnlich wirken Phenol (B. 23, 3705), Eisessig (B. 21, R. 889) und Essigsäureanhydrid (A. 235, 234).

4) Ersatz der Diazogruppe durch die Sulphydratgruppe. Erwärmt man das Diazid der Sulfanilsäure (S. 124), ein cyclisches Diazosalz, mit alkoholischem Kaliumsulfid (B. 20, 350), so entsteht das Kaliumsalz der p-Thiophenolsulfosäure:



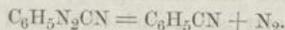
Mercaptan vereinigt sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einer Verbindung, die sich beim Erwärmen zersetzt in Thiophenoläthyläther-p-sulfosäure:



Mit xanthogensauren Salzen (I, 385) entstehen aromatische Xanthogensäureester, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{S.CSOC}_2\text{H}_5$, welche beim Verseifen Thiophenole liefern (J. pr. Ch. [2] 41, 184).

5) Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe. Man fügt die Diazobenzolnitrillösung zu frisch gefälltem Kupferoxydul (B. 20, 1495; 23, 1630).

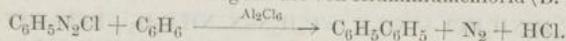
6) Ersatz der Diazogruppe durch die Cyangruppe. Diese Reaction verknüpft die Nitroamidobenzole mit den Nitrobenzoesäuren und diese mit den Phtalsäuren durch glatte Uebergänge, eine Thatsache, deren Bedeutung in anderem Zusammenhang bereits S. 20 hervorgehoben wurde. Man fügt zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfervitriollösung eine Diazobenzolchlorid-Lösung (B. 20, 1495; 23, 1630):



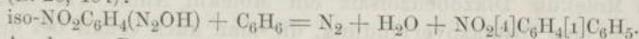
7) In gleicher Weise findet bei der Einwirkung von Rhodankalium und Kupferrhodanür auf Diazosalze der Ersatz der Diazogruppe durch die Rhodangruppe statt (B. 23, 770).

8) Versetzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit cyansaurem Kalium und darauf mit Kupferpulver (B. 25, 1086), so entsteht Phenylisocyanat oder *Carbanil* (S. 74).

9) Bildung von Diphenylverbindungen aus Diazoverbindungen. Diphenylverbindungen entstehen häufig als Nebenproducte bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür (B. 18, 965), Alkohol und Kupferpulver (B. 23, 1226), Alkohol allein oder Natriumaethylat (B. 28, R. 389), aber auch bei der Einwirkung von Wasser, von Phenol (B. 23, 3705), sowie von Ferridcyankalium (B. 26, 471). In aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, wie Thiophen, Pyridin, Chinolin wird durch Diazobenzolchlorid die Phenylgruppe eingeführt, besonders leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 26, 1994):



Auch Isodiazohydrate verbinden sich mit Benzol zu Diphenylabbkömm-
lingen (B. 28, 404):



Andere Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen keine Abspaltung von Stickstoff stattfindet. 1) Durch Reduction gehen die Diazosalze in Phenylhydrazine über (S. 104).

2) Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden die Diazoverbindungen in Nitrosobenzol (S. 54) und Phenylnitroamin oder Diazobenzolsäure (S. 84) umgewandelt.

3) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Ammoniak, Alkylamine, Anilin und verwandte Basen, wobei Diazoimido- (S. 96), Diazoamido- (S. 92) und sog. gemischte Azoverbindungen (S. 99) entstehen. Erst bei den genannten Körperklassen werden diese wichtigen Reactionen eingehend erörtert.

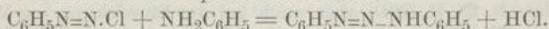
4) Durch Einwirkung von Diazobenzol in alkalischer Lösung auf Körper, welche die Gruppe CH_2CO enthalten, entstehen Hydrazone (S. 109), eine Reaction, welche als Grund für die Nitrosaminformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNO}$ des freien Diazobenzols angeführt wird. Die primär

gebildeten Hydrazone setzen sich mit weiteren Diazobenzolsalzmengen um in die sog. *Formazylverbindungen*, die zu der Klasse der Amidine gehören (I, 229, 432; II, 116) (B. 27, 147, 320, 1679).

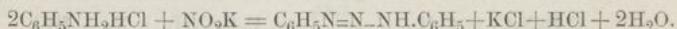
9. Diazoamido-, 10. Disdiazamidverbindungen.

Die Diazoamidverbindungen leiten sich von dem unbekanntem Stickstoffwasserstoff $\text{NH}=\text{N}\cdot\text{NH}_2$ ab, in dem der Wasserstoff der Imidogruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl, Tölyl u. a. m., der Wasserstoff der Amidogruppe durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt ist: gemischte und rein aromatische Diazoamidverbindungen. Die Disdiazamidverbindungen sind Abkömmlinge des ebenfalls unbekanntem Stickstoffwasserstoffs $\text{NH}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}=\text{NH}$.

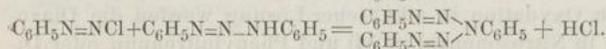
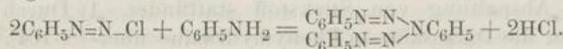
Bildungsweisen der Diazoamidverbindungen. Sie entstehen durch Umsetzung von primären und secundären Aminen mit Diazosalzen: 1a) Primäre aromatische Amine liefern je nach den Versuchsbedingungen Diazoamido- oder Disdiazamidkörper. Diazoamidverbindungen entstehen bei Einwirkung acquimolekularer Mengen Diazosalz und primärem Amin:



Diazoamidverbindungen entstehen daher auch, wenn Alkalinitrit bei Abwesenheit von Mineralsäuren auf die Salze primärer Amine einwirkt:

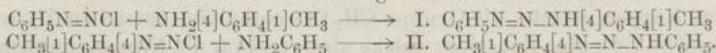


1b) Lässt man dagegen in alkalisch alkoholischer Lösung auf zwei Moleküle Diazobenzolsalz ein Molekül Anilin einwirken, so entsteht eine Disdiazoverbindung, die man auch erhält bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Diazoamidobenzol (B. 27, 703):



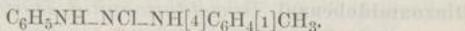
Lässt man in kaltes conc. Ammoniak eine Diazobenzolsalzlösung einfließen, so entsteht auch Disdiazobenzolamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$ (B. 28, 171).

Reactionsverlauf bei der Bildungsweise 1a) von Diazoamidverbindungen. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass z. B. aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Diazobenzol-p-amidotoluol entsteht, wie aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin, obgleich man dabei das Auftreten verschiedener Verbindungen hätte erwarten sollen:



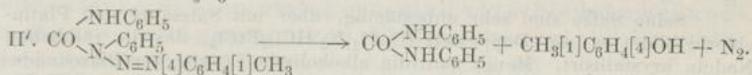
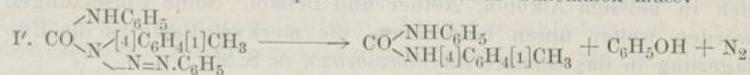
Man kann sich von dieser Erscheinung Rechenschaft geben, wenn

man annimmt, dass in beiden Fällen dasselbe Zwischenproduct auftritt durch Addition der primären Base unter Lösung der doppelten Stickstoffbindung:



Durch Abspaltung von Salzsäure kann alsdann derselbe Körper entstehen, einerlei von welchen Generatoren man ausging (B. 14, 2447; 21, 3004). Wie der Diazoamidokörper constituirte ist, lässt sich demnach nicht durch seine Spaltung mittelst einer Halogenwasserstoffsäure feststellen, da diese zunächst ein Additionsproduct liefern wird.

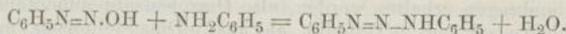
Besser scheint in dieser Hinsicht zur Feststellung der Constitution Phenylisocyanat geeignet, mit demselben verbindet sich z. B. Diazobenzol-p-amidotoluol zu einem Harnstoff, dem je nach der Constitution der Diazoamidverbindungen entweder die der Formel I entsprechende Formel I' oder die der Formel II entsprechende Formel II' zukommen muss:



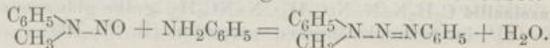
Zerlegt man den Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phenyl-p-tolylharnstoff, Phenol und Stickstoff, während nach Formel II' sich sym. Diphenylharnstoff, p-Kresol und Stickstoff ergeben müsste. Das Diazobenzol-amido-p-toluol ist daher nach Formel I constituirte. Die Imidogruppe scheint sich an das negativere Radical zu binden (H. Goldschmidt, B. 21, 2578).

1 c) Primäre aliphatische Amine liefern ebenfalls Diazoamido- und Disdiazamidoverbindungen (B. 22, 934). 1 d) Secundäre aliphatische Amine geben gemischte fett-aromatische Diazoamidverbindungen (B. 8, 148, 843).

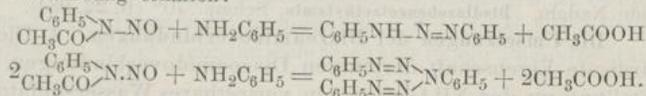
2) Diazoamidverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen freier primärer Amine, indem sich das zunächst entstehende freie Diazobenzol mit Anilin umsetzt:



3) Aus Nitrosaminen und primären aromatischen Aminen. Phenylmethylnitrosamin und Anilin geben Diazoamidobenzol:



Fasst man die freien Diazobenzole als Nitrosamine primärer aromatischer Amine auf (S. 84), so fallen die Bildungsweisen 2) und 3) zusammen. Auch Nitrosoacetanilid (S. 84) setzt sich mit Anilin um, wobei sich Essigsäure neben Diazoamidobenzol bildet. Wendet man auf je zwei Mol. Nitrosoacetanilid ein Mol. Anilin an und lässt die Substanzen in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so wird eine aromatische Disdiazamidoverbindung erhalten:



Diazoamidoverbindungen aus primären aromatischen Basen.

Diazoamidobenzol, *Benzoldiazoanilid*, *Diazobenzolanilid* (B. 14, 2443 Anm.) $C_6H_5N=N.NHC_6H_5$, schmilzt bei 96° und explodiert beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die gekühlte alkoholische Anilinlösung (Griess, A. 121, 258), beim Mischen von Diazobenzolnitrat mit Anilin (B. 7, 1619), beim Mischen von Anilinchlorhydrat (B. 8, 1074) oder Anilinsulfatlösung mit kalter Natriumnitritlösung (B. 17, 641; 19, 1953; 20, 1581). Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Umsetzungen werden weiter unten besprochen, die merkwürdigste ist die Umagerung in das isomere *Amidoazobenzol* (s. S. 95).

Seine Salze sind sehr unbeständig, aber mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz $(C_{12}H_{11}N_3.HCl)_2PtCl_4$, das in rötlichen Nadeln krystallisiert. Mengt man die alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit Silbernitratlösung, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_5N_2.NAg.C_6H_5$ in rötlichen Nadeln aus. Mit Natrium in ätherischer Lösung geht es in $C_6H_5N.Na.N=N.C_6H_5$ über, das durch Wasser zersetzt wird (B. 27, 2315). *Benzoldiazoacetanilid* $C_6H_5N=N.N(COCH_3)C_6H_5$ schmilzt bei 130° unter Zersetzung und wird durch Stehen von Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid in Toluollösung erhalten (B. 24, 4156).

Von den drei Diazoamidotoluolen ist nur das *Diazo-p-amidotoluol* beständig. Die Diazoamidoverbindungen von o- und m-Toluidin lagern sich sofort in die isomeren Amidoazoverbindungen um.

Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Resten: Gemischte Diazoamidoverbindungen, wie *Diazobenzol-p-amidobrombenzol*, Schmp. 91° (B. 20, 3012), *p-Dinitro-diazoamidobenzol*, Schmp. 231° (B. 27, 2201), *m-Dinitrodiazoamidobenzol*, Schmp. 194° , *Diazobenzol-p-amidotoluol* können aus den Diazoverbindungen der beiden Componenten mit den freien Amidoverbindungen erhalten werden, also *Diazobenzol-p-amidotoluol* sowohl aus Diazobenzolsalz mit p-Toluidin, als aus p-Diazo-toluolsalz mit Anilin. Die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung ist S. 92 abgehandelt.

Disdiazobenzolamid $(C_6H_5N:N)_2NH$ (B. 27, 899), äusserst zersetzlich. **Disdiazobenzolanilid** $C_6H_5N=N.N(C_6H_5)-N=NC_6H_5$, gelbe glänzende Blättchen, die bei $80-81^{\circ}$ im Schmelzröhrchen verpuffen (B. 27, 703).

Gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen. **Diazobenzolaethylamin** $C_6H_5N=N.NHC_2H_5$ (?), gelbes Oel. **Diazobenzol-dimethylamin** $C_6H_5N=N.N(CH_3)_2$, gelbliches Oel (B. 8, 148). **Diazobenzolpiperidin** $C_6H_5N=N.NC_5H_{10}$, Schmp. 43° . Die Diazopiperidine dienen zweckmässig zur Darstellung von Fluorverbindungen, die aus ihnen durch Einwirkung conc. Fluorwasserstoffsäure entstehen (A. 235, 242; 243, 223).

Disdiazobenzolmethylamin $(C_6H_5N=N)_2NCH_3$, hellgelbe, bei 112° schmelzende Nadeln. **Disdiazobenzolaethylamin**, Schmp. 70° (B. 22, 934).

Die Umsetzungen der Diazoamidoverbindungen. 1) Die merkwürdigste Eigenschaft derjenigen Diazoamidoverbindungen, die in p-Stellung zu der NH Gruppe ein vertretbares Wasserstoffatom ent-

halten, ist ihre Fähigkeit, sich in isomere p-Amidoazoverbindungen umzulagern. Die Amidogruppe steht in der Amidoazoverbindung in p-Stellung zur Bindungsstelle (s. S. 79):

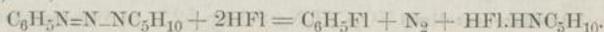


Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Anilinsalz in einigen Tagen. Man kann sich die Umsetzung so vorstellen, dass stets eine gleich grosse Anilinmenge entsteht, als zu der Umsetzung verbraucht wird, folglich reicht eine kleine Menge Anilinsalz hin, um eine grosse Menge Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln (Kekulé, Z. f. Ch. (1866) 689; B. 25, 1376). Aus einem gegen Säuren nahezu indifferenten Körper, wie Diazoamidobenzol, entsteht eine starke Base, wie Amidoazobenzol. Derartige intramolekulare Atomverschiebungen, bei denen sich indifferente Verbindungen in starke Basen oder starke Säuren umlagern, sind verschiedene bekannt, z. B. die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, von Benzil in Benzilsäure u. a. m. (I, 45, 46).

2) Durch Säureanhydride kann der Imidowasserstoff der Diazoamidobenzole durch Säureradicale ersetzt werden (s. o. Benzoldiazoacetanilid).

3) Mit Phenylisocyanat vereinigen sich die Diazoamidverbindungen zu Harnstoffderivaten. Ueber die Bedeutung dieser Reaction vgl. S. 93.

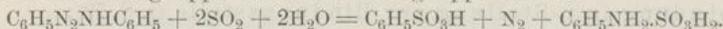
Während bei den genannten Reactionen die Diazoamidverbindung sich nicht spaltet, erfolgt sehr leicht eine Spaltung 4) beim Behandeln mit conc. Halogenwasserstoffsäuren, wobei sich die Diazoamidverbindungen ähnlich wie die Diazobenzolsalze verhalten, es bilden sich ebenfalls Halogenbenzole; als Nebenproducte entstehen Salze der vorher mit dem Diazoest verbundenen Basen. Daher werden die Diazoamidverbindungen auch bei Gegenwart von Säuren durch salpetrige Säure völlig in Diazobenzolsalze umgewandelt. Besonders geeignet erwies sich das Verhalten der Diazoamidverbindungen gegen conc. Fluorwasserstoffsäure unter Anwendung der Diazopiperidide zur Darstellung von Fluorbenzolen (A. 243, 220):



5) Durch Kochen mit Wasser liefern die Diazoamidverbindungen Phenole neben Basen.

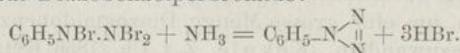
6) Durch Reduction der Diazoamidverbindungen ist es nicht gelungen, die Hydrazoamidverbindungen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{-NH}\text{-NHC}_6\text{H}_5$, zu erhalten, es findet vielmehr stets Spaltung in ein Phenylhydrazin und ein Anilin statt.

7) Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt:

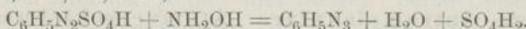


11. Diazoimidverbindungen.

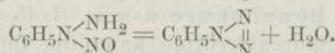
Die Diazoimidverbindungen sind Aether der *Stickstoffwasserstoffsäure*, sie entstehen 1) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromide:



2) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat (B. 25, 372; 26, 1271):



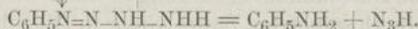
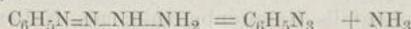
3) Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazinchlorhydrat, indem die zunächst entstehenden Nitrosphenylhydrazine unter Abspaltung von Wasser in Phenyldiazoimide übergehen:



4) Aus Phenylhydrazin und Diazobenzolsulfat (B. 20, 1528; 21, 3415):



5) Aus Hydrazin und Diazobenzolsulfat entstehen einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andererseits Anilin und Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenproducte, Reactionen, die auf Zerfall desselben nicht gefassten Zwischenproductes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\cdot\text{NHNH}_2$ zurückzuführen sind (B. 26, 88, 1271) (vgl. Buzylenverbindungen S. 118):



Diazobenzolimid, *Stickstoffwasserstoffsäurephenylester* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ Sdep. 59° unter 12 mm, bildet ein gelbes Oel von betäubendem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck erhitzt explodirt.

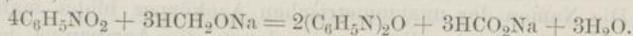
o-Nitrodiazobenzolimid $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$, Schmp. 52°. *m*-Nitrodiazobenzolimid, Schmp. 55°. *p*-Nitrodiazobenzolimid, Schmp. 74°.

Umwandlungen der Diazobenzolimidverbindungen.

1) Beim Kochen mit Salzsäure zerfallen sie in Stickstoff und Chloranilin (B. 19, 313). 2) Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfallen sie in Stickstoff und Amidophenole (B. 27, 192). 3) Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die in *o*- oder *p*-Stellung nitrierten Diazobenzolimidverbindungen zum Theil in Nitrophenole und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten (B. 25, 3328).

12. Azoxyverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Durch Reduction von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit methyl- oder aethylalkoholischer Kalilauge (B. 26, 269):



Auch Natriumamalgam und Alkohol, Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak, arsenige Säure in alkalischer Lösung (B. 28, R. 125) reduciren Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen. Auf diesem Weg entstehen stets symmetrische Azoxyverbindungen. 2) Durch Oxydation von Amido- und Azoverbindungen (Z. f. Ch. (1866) 309; B. 6, 557; 18, 1420), sowie durch freiwillige Oxydation von β -Phenylhydroxylamin (S. 54) an der Luft.

Verhalten. 1) Durch Reduction beim Erhitzen von Eisenfeile liefern sie Azoverbindungen, mit Schwefelammonium Hydrazoverbindungen, mit sauren Reduktionsmitteln Amidoverbindungen als Spaltungs- und Umsetzungsproducte primär entstandener Hydrazoverbindungen. 2) Merkwürdig ist ihre Umlagerung beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Oxyazoverbindungen (Wallach und Belli, B. 13, 525).

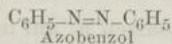
Azoxybenzol, *Azoxybenzid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{N-C}_6\text{H}_5$, Schmp. 36°, bildet hellgelbe Nadeln, die sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Destillation geht es zum Theil in Azobenzol und Anilin über, mit conc. SO_4H_2 in p-Oxyazobenzol.

sym. m-Dinitroazoxybenzol, Schmp. 141°, aus m-Dinitrobenzol (B. 25, 608). sym. m-Diamidoazobenzol, *Azoxyanilin* (B. 21, R. 766). p-Tetramethyldiamido-azoxybenzol, Schmp. 243°, aus Nitrosodimethylanilin. Trinitroazoxybenzole aus Azoxybenzol (B. 23, R. 104).

o-Azoxytoluol, Schmp. 59°. m-Azoxytoluol, Schmp. 38°. p-Azoxytoluol, Schmp. 70°.

13. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe N_2 nur mit einem Benzolkern und einem anorganischen Rest verbunden ist, verkettet sie in den Azokörpern zwei Benzolreste miteinander oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radical:



In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff.

Eintheilung und Nomenclatur. Man unterscheidet bei rein aromatischen Azokörpern symmetrische, bei denen die

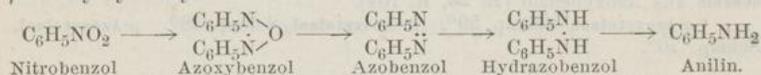
beiden Reste gleich sind, und unsymmetrische, bei denen die beiden Reste verschieden sind. Die Azokörper, in denen die Azogruppe ein aromatisches mit einem aliphatischen Radical verkettet, nennt man gemischte Azokörper.

Die Namen der unsymmetrischen Azokörper bildet man aus den Namen der beiden Körper, in denen die Azogruppe je ein Wasserstoffatom vertritt, getrennt durch das Wort -azo- also $C_6H_5-N=N-C_6H_4N(CH_3)_2$ Benzol-azo-dimethylanilin, $C_6H_5-N=N-CH_3$ Benzol-azo-methan. Enthalten die Benzolreste Substituenten, so bezeichnet man die Stellungen an dem einen Rest mit den Zahlen 1 bis 6, an dem anderen mit den Zahlen 1' bis 6', wobei die Azogruppe in 1,1'-Stellung vorausgesetzt wird.

Man kennt auch Disazo- und Trisazo-Verbindungen, welche zweimal oder dreimal die Azogruppe enthalten (B. 15, 2812).

Bildungsweisen. 1) Durch gemässigte Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, denn in saurer Lösung entstehen fast stets die letzten Reductionsproducte der Nitrokörper: die Amidoverbindungen. Dabei werden zunächst Azoxyverbindungen gebildet, die bei weiterer Reduction in Azoverbindungen übergehen. Als Reductionsmittel dienen a) Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge (B. 21, 3139), oder mit Ammoniak, b) Natriumamalgam und Alkohol, c) Zinnchlorür in Natronlauge gelöst (B. 18, 2912).

Durch weiter gehende Reduction erhält man neben Azoverbindungen Hydrazokörper, die man schliesslich in Amidokörper spalten kann. Das Azobenzol bildet das Mittelglied in der Reihe der Reductionsproducte des Nitrobenzols, wenn man dabei das β -Phenylhydroxylamin ausser Betracht lässt:



2) Reduction der Azoxyverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile.

3) Durch Oxydation a) der Hydrazokörper (S. 103, 107) und b) der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (A. 142, 364) oder Ferridcyankalium.

4) Durch Einwirkung von Nitrosobenzol (S. 54) auf Anilin.

5) Durch Umlagerung gewisser Diazoamidverbindungen in Amidoazoverbindungen (S. 100).

6) Durch Einwirkung von Diazosalzen a) auf tertiäre Aniline, b) auf m-Diamine.

Die beiden letzteren Methoden führen zu Amidoverbindungen der Azokohlenwasserstoffe, von denen einige für die Theerfarbentechnik von Bedeutung geworden sind.

Gemischte Azoverbindungen werden häufig durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten Fettkörpern oder mit heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m. gewonnen.

Eigenschaften. Die Azoverbindungen sind lebhafter gefärbt als die blassgelben Azoxyverbindungen. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, wenn sie nicht ausserdem eine basische Amidogruppe enthalten. Die Azokörper können unmittelbar chlorirt, nitriert und sulfurirt werden. Durch Reductionsmittel werden die Azokörper entweder in Hydrazoverbindungen umgewandelt (S. 102) oder an Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung von Amidoverbindungen. Letztere Reaction dient zur Bestimmung der Constitution der Amidoazoverbindungen.

Indifferente symmetrische Azoverbindungen.

Azobenzol, *Azobenzid* $C_6H_5N=NC_6H_5$, Schmp. 68° , Sdep. 293° , wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Es entsteht aus Nitrobenzol, aus Anilin, aus Hydrazobenzol auf den oben angegebenen Wegen. Man stellt es aus Azoxybenzol durch Destillation unter Zusatz von Eisenfeile dar (A. 207, 329). Auch aus Anilinkalium durch Luftsauerstoff, aus Bromanilin und Natrium ist Azobenzol erhalten worden (B. 10, 1802). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Benzidin umgewandelt unter Umlagerung des zunächst entstehenden Hydrazobenzols.

o-Nitroazobenzol, Schmp. 127° (B. 19, 2157; R. 441). p-Nitroazobenzol, Schmp. 137° . sym. m-Dinitroazobenzol, flüssig (B. 18, R. 627). p-Dinitroazobenzol, Schmp. 206° . Dinitrobenzylazobenzol, Schmp. 117° (B. 21, R. 400; 22, R. 744).

Azotoluole. o-Azotoluol, Schmp. 157° . m-Azotoluol, Schmp. 55° . p-Azotoluol, Schmp. 143° (B. 17, 463; 18, 2551). Auch Azoxylole und Azotrimethylbenzole sind bekannt.

Gemischte Azoverbindungen. Benzol-azo-methan, *Azophenylmethyle* $C_6H_5N=NCH_3$, Sdep. gegen 150° , Benzol-azo-aethan, Sdep. gegen 180° , sind eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, die aus den entsprechenden Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten wurden (B. 18, 1742). Benzol-azo-nitroaethan $C_6H_5N_2CH(NO_2).CH_3$, Schmp. 137° , aus Diazobenzolnitrat und Natriumnitroaethan erhalten, orangefarbige Blättchen, bildet Salze mit 2 Aeq. Alkali (B. 8, 1076; 9, 384).

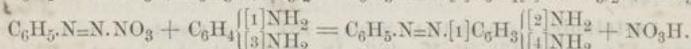
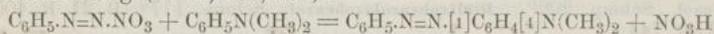
Als gemischte Azoverbindungen kann man auch das *Diphenylsulfocarbazon*, *Diphenylsulfocarbodiazon* (S. 115), die *Formazyl*verbindungen (S. 116) auffassen, sowie zahlreiche durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m., dargestellte Azokörper.

Amidoazoverbindungen. Die indifferenten Azoverbindungen sind sämmtlich orange gelb bis orangeroth gefärbt, sind aber noch keine Farbstoffe. Führt man in dieselben eine salzbildende Gruppe

ein, so werden die so entstehenden Körper, wie Amidoazoverbindungen, Oxyazoverbindungen, und besonders Amidoazobenzolsulfosäuren, Farbstoffe, die man zur Färbung von Wolle und Seide verwenden kann. Die Zahl der Azofarbstoffe ist eine ungemein grosse. Im Nachfolgenden werden einige der einfachsten erwähnt, an anderen Stellen dieses Werkes, vor allem bei der Naphtalingruppe, werden uns die technisch wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse begegnen. Wichtiger als die Amidoazoverbindungen selbst sind ihre Sulfosäuren.

Bildungsweisen. 1) Aus Diazoamidoverbindungen: aus Diazoamidobenzol wird p-Amidoazobenzol. Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, sie wird befördert durch die Anwesenheit einer geringen Menge Anilinchlorhydrat. Leicht tritt diese Reaction nur dann ein, wenn in dem sich umlagernden Diazoamidokörper die p-Stellung zur Amidogruppe frei ist. Allein auch bei Verbindungen, wie Diazoamido-p-toluol $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{CH}_3$, bei dem die p-Stellung zu der Imidogruppe durch CH_3 besetzt ist, lässt sich die Umwandlung herbeiführen, wenn man das Diazoamido-p-toluol in geschmolzenem p-Toluidin gelöst mit p-Toluidinchlorhydrat auf 65° erhitzt. Die Amidogruppe des entstandenen Amidoazotoluols befindet sich in o-Stellung zu der Azogruppe, es ist o-Amidoazotoluol oder [4]-Methylbenzol-azo-[5']-methyl-[2']-amidobenzol $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_3[5']\text{CH}_3[2']\text{NH}_2$ (B. 17, 77).

2) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen a) auf tertiäre aromatische Amine, oder b) auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung (B. 10, 389, 654):



Bei primären und secundären Monaminen entstehen meist, besonders leicht in neutraler oder essigsaurer Lösung, (B. 24, 2077) zunächst Diazoamidverbindungen, die alsdann unter den schon oben erwähnten Bedingungen sich in Amidoazoverbindungen umzulagern vermögen.

Aehnlich wie die tertiären Amine wirken die Phenole auf Diazosalze ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen, die später im Anschluss an die Amidophenole abgehandelt werden.

Eigenschaften und Verhalten. Die Amidoazoverbindungen sind krystallinische, in Alkohol meist leicht lösliche Verbindungen. Sie sind gelb, roth oder braun gefärbt, ihre mit Säuren gebildeten Salze sind die technischen Amidoazofarbstoffe, 1) Ihre Spaltung bei der Reduction und die Bedeutung dieser Reaction ist bereits oben (S. 99) besprochen worden (B. 21, 3471). Zuweilen findet eine

solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt (B. 17, 395). 2) Die Amidoazoverbindungen lassen sich in Diazo-azoverbindungen mit salpetriger Säure umwandeln. Durch Reduction der Diazosalze von o-Amidoazoverbindungen erhält man *Isophen-dihydropentetrazine* (s. d.). 3) Erhitzt man a) die p-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Induline* (s. d.), b) o-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Eurhodine* (s. d.). 4) Oxydirt man die o-Amidoazoverbindungen, so gehen sie in *Pseudoazimidoverbindungen* über. 5) Mit Aldehyden bilden die o-Amidoazoverbindungen Condensationsproducte, die sich von dem *Dihydrophentriazin* (s. d.) ableiten.

Die o-Amidoazoverbindungen fassen manche als Chinonimide auf: $C_6H_5NHN=C_6H_4=NH$ oder $C_6H_5NHN-C_6H_4-NH$ (B. 23, 497).

p-Amido-azobenzol $C_6H_5-N=N[1]C_6H_4[4]NH_2$, Schmp. 123°, siedet über 360° unzersetzt, bei 225° unter 12 mm. Es kann aus p-Nitroazobenzol (S. 99) erhalten werden und wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol (S. 94) bereitet (B. 19, 1953; 21, 1633), das man zu diesem Zweck nicht herauszuarbeiten braucht. Durch MnO_2 und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Reduction in Anilin und p-Phenylendiamin (S. 81) gespalten. Sein Chlorhydrat bildet stahlblaue Nadeln und wurde, ebenso wie das Oxalat, als gelber Farbstoff verwendet. Es wird in der Theerfarbentechnik in grossem Maassstab bereitet als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Disazofarbstoffen und *Indulinen*. Während die Salze des Amidoazobenzols als Farbstoffe nicht von Bedeutung sind, haben die Sulfosäuren, das Säuregelb oder Echtgelb (S. 124), werthvollere färbende Eigenschaften. p-Acetamidoazobenzol, Schmp. 143°.

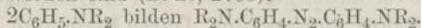
Benzolazo-p-dimethylanilin $C_6H_5-N=N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$, Schmp. 116°. **Benzol-azo-diphenylamin**, *p-Phenylamido-* oder *p-Anilido-azobenzol*, Schmp. 82°. **o-Amido-azotoluol** $CH_3[2]C_6H_4[1]N=N[1']C_6H_5$ $\begin{matrix} [3']CH_3 \\ [4']NH_2 \end{matrix}$, Schmp. 100°, aus o-Toluidin. **m-Amido-azotoluol** $CH_3[3]C_6H_4[1]N=N[1']C_6H_5$ $\begin{matrix} [2']CH_3 \\ [4']NH_2 \end{matrix}$, Schmp. 80°.

2,4-Diamido-azobenzol $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$, Schmp. 117°, gelbe Nadelchen, entsteht aus Diazobenzolnitrat und m-Phenylendiamin. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoidin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsym. Triamidobenzol $C_6H_3(NH_2)_3$ (S. 83) gespalten.

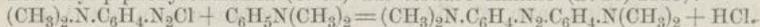
Das sym. **p-Diamidoazobenzol** $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$ ist aus Nitroacetamid $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_5O$ durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins mit Anilin erhalten worden (B. 18, 1145); ferner durch Reduction von p-Dinitroazobenzol (S. 99) (B. 18, R. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 241°.

Die Tetraalkylderivate des p-Diamidoazobenzols bilden die sog.

Azylone, welche zuerst durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkyl-aniline erhalten worden sind (B. 16, 2768):



Dieselben entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindung von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 81) auf tertiäre Aniline (B. 18, 1143):



Die Azylone sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylierter Paraphenylendiamine.

Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5 = H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3 \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (S. 81); es bildet sich zunächst durch Umwandlung einer Amidgruppe eine Diazoverbindung, welche weiter auf ein zweites Molekül des Diamins einwirkt. Es bildet Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. der Säuren, von denen die zweisäurigen am beständigsten sind, während die dreisäurigen schon durch Wasser zerlegt werden. Das salzsaure Salz bildet das käufliche *Phenylenbraun* oder *Bismarckbraun*, *Vesucin*, *Manchesterbraun*, das zum Färben von Baumwolle und Leder dient.

14. Hydrazinverbindungen.

Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind:

das Phenylhydrazin $C_6H_5.NH.NH_2$,

das asym. Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$ und

das sym. Diphenylhydrazin $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ oder Hydrazobenzol.

Phenylhydrazin und unsym. Diphenylhydrazin, die beide eine NH_2 Gruppe enthalten, zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Reactionen, während sich das sym. Diphenylhydrazin eigenartig verhält. Im Nachfolgenden werden das sym. Diphenylhydrazin und seine Homologen, die sog. *Hydrazoverbindungen*, die am längsten bekannten Hydrazinabkömmlinge an die Spitze der aromatischen Hydrazinverbindungen gestellt. Die Hydrazoverbindungen reihen sich an die vorher abgehandelten Azoverbindungen, mit denen sie in innigen genetischen Beziehungen stehen. Dann erst folgt die Monophenyl- und die asym. Diphenylhydrazingruppe.

Hydrazoverbindungen.

Das sym. Diphenylhydrazin wurde 1863 von A. W. Hofmann entdeckt bei der gelinden Reduction des Azobenzols und, da es sich von letzterem durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, Hydrazobenzol genannt, ein Name, der dem sym. Diphenylhydrazin geblieben ist.

Bildungsweisen. Das Azobenzol und seine Verwandten

liefern Hydrazokörper, wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam reducirt. Man hat dabei nicht nöthig, die Azokörper zu isoliren, sondern kann die geeigneten Nitro- und Azoxyverbindungen mit Zinkstaub und Natronlauge behandeln. Auch lassen sich Nitrokörper durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung in Hydrazoverbindungen überführen (Ch. Ztg. 17, 129, 209).

Hydrazobenzol, *sym.* *Diphenylhydrazin* $C_6H_5NH.NHC_6H_5$, Schmp. 131° , zersetzt sich bei höherer Temperatur in Azobenzol und Anilin. Es bildet farblose Blättchen oder Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es riecht campherartig, oxydirt sich freiwillig an feuchter Luft, oder in alkoholischer Lösung zu Azobenzol. Das Hydrazobenzol ist ein indifferentes Körper, der mit Mineralsäuren keine Salze bildet, sondern durch sie merkwürdige intramolekulare Atomverschiebungen erleidet: s. u. Benzidin- und Semidinumlagerung. Kräftige Reduktionsmittel spalten das Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin.

Mit Phenylisocyanat (B. 23, 490) und Phenylsenföl (B. 25, 3115) giebt das Hydrazobenzol Harnstoffabkömmlinge; mit Benzaldehyd das *Diphenylhydrazibenzyl* oder *Benzhydrazoin* $C_6H_5CH \begin{matrix} \swarrow N^C_6H_5 \\ \searrow N^C_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 55° (B. 19, 2239).

Monacetylhydrazobenzol, Schmp. 159° . **Diacetylhydrazobenzol**, Schmp. 105° (B. 17, 379; A. 207, 327).

o-, *m*-, *p*-Methylhydrazobenzol oder *sym.* *o*-, *m*-, *p*-Tolylphenylhydrazin schmelzen bei 101° , 60° und 86° .

Sym. **Hydrazotoluole** $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_4CH_3$: *o*-Verb. Schmp. 165° ; *m*-Verb. flüssig (A. 207, 116); *p*-Verb. Schmp. 128° (B. 9, 829). **Hydrazoxylole** (B. 21, 3141).

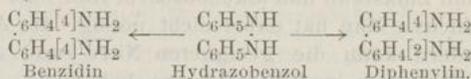
Sym. dihalogensubstituirte Hydrazobenzole wurden aus den entsprechenden Azoverbindungen erhalten. *p*-Diamidohydrazobenzol, *Diphenin* $NH_2[4]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[4']NH_2$, Schmp. 145° , aus *p* Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium (B. 18, 1136).

Unsym. Nitrohydrazobenzole sind aus Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol mit Phenylhydrazin erhalten worden (A. 190, 132; 253, 2; J. p. Ch. [2] 37, 345; 44, 67). Vgl. auch asym. Polynitrodiphenylamine S. 79.

Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.

Das freie Hydrazobenzol erleidet eine sehr merkwürdige Umlagerung in eine isomere Verbindung beim Behandeln mit Säuren. Nimmt man die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung vor, so arbeitet man über das Hydrazobenzol hinweg, das selbst keine Salze bildet, aber schon in der Kälte mit Säuren in Berührung in ein Diamin, eine zweisäurige Base: das *Benzidin* (s. d.) oder *p*-*Diamidodiphenyl* umgewandelt wird. Das Benzidin, ein Ausgangsmaterial für die Bereitung substantiver Baumwollazofarbstoffe, wird auf diesem Weg technisch dargestellt. Neben dem Benzidin tritt

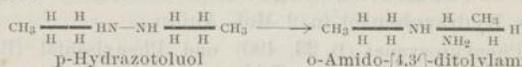
in kleiner Menge das *Diphenylin* (s. d.) oder *o,p-Diamidodiphenyl* auf (B. 17, 1181):



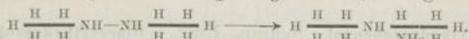
Man nennt die Hauptumlagerung, bei der die beiden Amidogruppen sich in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolkerne begeben: die *Benzidinu*mlagerung der Hydrazoverbindungen.

Sym. *o*- und *m*-Ditolylhydrazin oder *o*- und *m*-Hydrazotoluol und andere Hydrazoverbindungen, bei denen die *p*-Wasserstoffatome zu den Imidogruppen in beiden aromatischen Resten frei sind, liefern mit Mineralsäuren die entsprechenden *p-Diamidoditolye* oder *Tolidine*.

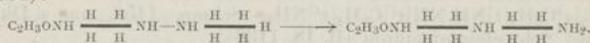
Behandelt man dagegen *p*-Hydrazotoluol mit wässrigen Mineralsäuren, so geht es theils in *p*-Azotoluol und in *p*-Tolidin, theils in *o-Amidoditolyamin* über (B. 27, 2700). Hauptsächlich *o-Amidoditolyamin* entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazotoluol:



In kleiner Menge liefert sogar Hydrazobenzol selbst, in Benzol mit Salzsäuregas behandelt, *o-Amidodiphenylamin* (Ch. Ztg. 18, 1095):

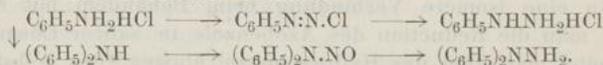


Man nennt diese Umlagerung die *Semidinu*mlagerung, weil sich dabei nur die eine NH Gruppe in eine NH₂ Gruppe umwandelt, und nicht wie bei der *Benzidinu*mlagerung beide NH Gruppen. Bei einfach *p*-substituirten Hydrazobenzolen kann die Amidogruppe in *o*- und in *p*-Stellung zur Imidogruppe treten. Man hat daher eine *o*- und eine *p*-*Semidinu*mlagerung zu unterscheiden. Das *Acetamido-hydrazobenzol*, Schmp. 146°, geht mit SnCl₂ und Salzsäure in *Monacet-p-diamidodiphenylamin* über (B. 26, 704):

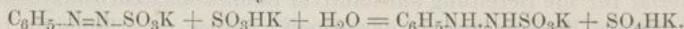


Phenylhydrazingruppe.

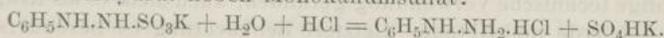
Das Phenylhydrazin und das asym. Diphenylhydrazin entstehen durch Reduction aus Diazobenzolsalzen und Diphenylnitrosamin, also aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf primäre und secundäre Aniline:



Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen durch Reduction: a) Wenn man saures schwefelsaures Alkali auf das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kalium (S. 88) einwirken lässt, so wird es zu dem farblosen benzolhydrazinsulfonsauren Salz reducirt:



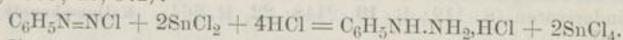
Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht daraus das Phenylhydrazinchlorhydrat neben Monokaliumsulfat:



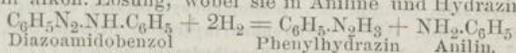
Anm. Nimmt man die Reduction einer sauren Diazobenzolsalzlösung mit freier schwefliger Säure vor, so entsteht das sog. Phenylbenzolsulfazid (S. 111) $C_6H_5NH.NHSO_2C_6H_5$.

b) Man reducirt das Diazobenzolsulfosaure Kalium mit Essigsäure und Zinkstaub.

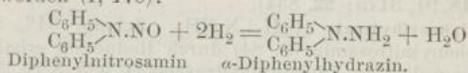
c) Man reducirt Diazochloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. 16, 2976; 17, 572):



2) Aus den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:



3) Aus den Nitrosaminen (S. 84) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure, wobei unsym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazine (S. 106) gebildet werden; auf ähnliche Weise sind aliphatische Hydrazine gewonnen worden (I, 170):



Geschichte. A. Strecker und Römer erhielten 1871 bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit saurem Monokaliumsulfat das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium $C_6H_5NH.NHSO_3K$ und bei der Behandlung des Diazids der Sulfanilsäure (S. 124) mit demselben Reagenz ein lösliches Kaliumsalz, das beim Kochen mit Salzsäure die krystallisirende Phenylhydrazin-p-sulfosaure $C_6H_4 \begin{array}{l} [1]NH-NH_2 \\ [4]SO_3H \end{array}$, die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung ergab, einen Körper, der als cyclisches Ammoniumsalz aufzufassen ist: $C_6H_4 \begin{array}{l} [1]NH-NH_2 \\ [4]SO_3 \end{array}$. 1875 lehrte Emil Fischer das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein umsetzungsfähigen Körper (B. 8, 589).

Eigenschaften. Die aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sieden bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt. An der Luft oxydiren sie sich leicht und nehmen dabei eine braune Farbe an, sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Phenylhydrazin $C_6H_5NH.NH_2$, tafelförmige, bei 23° schmelzende Krystalle, siedet bei 760 mm bei 241–242° unter geringer Zersetzung, bei 12 mm bei 120° unzersetzt und besitzt überschmolzen bei 21° das spec. Gew. 1,091. Man stellt es, wie bei den allgemeinen Bildungsweisen auseinandergesetzt wurde, aus Diazobenzolchlorid durch Reduction dar. Seine Umsetzungen sind weiter unten be-

schrieben. Als der eine Generator des *Antipyrins* hat es eine wichtige technische Verwendung gefunden, auch dient es als Reagenz auf Aldehyde und Ketone. Letztere Beobachtung ist besonders für die Entwicklung der Chemie der Kohlehydrate von hervorragender Bedeutung geworden (I, 524).

Phenylhydrazinchlorhydrat $C_6H_5NH.NH_2.HCl$, glänzende, weisse, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen. Salze mit Carbonsäuren s. B. 27, 1521. Phenylhydrazinnatrium $C_6H_5N.Na.NH_2$ entsteht durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin und bildet eine gelbrothe, amorphe Masse, die sich mit Halogenalkylen und Säurehalogeniden umsetzt zu sog. α -Phenylhydrazinderivaten (S. 112; B. 19, 2448; 22, R. 664). Kaliumphenylhydrazin (B. 20, 47).

Substituirte Phenylhydrazine (A. 248, 94; B. 22, 2801, 2809). p-Chlorphenylhydrazin, Schmp. 83° . p-Bromphenylhydrazin, Schmp. 106° . p-Jodphenylhydrazin, Schmp. 103° . o-Nitrophenylhydrazin, Schmp. 90° , ziegelrothe Nadeln (B. 27, 2549). o-Nitro-s-formylphenylhydrazid, Schmp. 177° (B. 22, 2804). Ueber Heteroringbildung aus diesen o-Nitroverbindungen s. S. 107.

Homologe Phenylhydrazine. o-Tolylhydrazin, Schmp. 59° . m-Tolylhydrazin, flüssig. p-Tolylhydrazin, Schmp. 61° . Pseudocumylhydrazin (A. 212, 338; B. 18, 91, 3175; 22, 834).

Unsym. Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH_2$, Schmp. 34° , Sdep. 220° (50 mm), aus Diphenylnitrosamin (S. 84) durch Reduction erhalten, bildet mit Glucosen schwer lösliche Diphenylhydrazone (I, 525, 528). Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht es in Tetraphenyltetrazon (S. 117) über.

Verhalten der Phenylhydrazine. 1) Die gegen Reductionsmittel ziemlich beständigen Phenylhydrazine werden durch gemässigte Oxydation wie Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder sulfonsauren Salze in Diazosalze zurückverwandelt. Durch Kochen mit Kupfersulfat oder mit Eisenchlorid werden dagegen die Phenylhydrazine unter Stickstoffentwicklung in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, eine Reaction, die auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und, wenn man das freie Phenylhydrazin durch sein Chlor-, Brom- oder Jodhydrat ersetzt, durch die Halogene dienen kann (B. 18, 786; 25, 1074). Ferner eignet sich die Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge. Sie reduciren auch Fehling'sche Lösung (B. 26, R. 234).

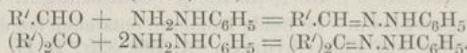
2) Mit Natrium entstehen unter Wasserstoffentwicklung α -Natriumphenylhydrazine.

3) Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosohydrazine (S. 117).

4) Halogenalkyle substituiren Imido- und Amidowasserstoff der Phenylhydrazine und bilden schliesslich Phenylhydrazoniumverbindungen (S. 107).

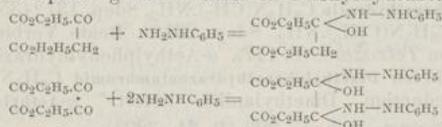
5) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Phenylhydrazine meist unter unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser, wobei Phenylhydrazone (S. 108) entstehen, eine Re-

Phenylhydrazone. Wie die Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin Oxime liefern, so gehen sie mit Phenylhydrazin in *Phenylhydrazone* über. Die von den Aldehyden sich ableitenden Verbindungen nennt man auch *Aldehydrazone* (A. 247, 194 Anm.), die Ketonderivate: *Ketohydrazone*, die Dihydrazone der α -Dicarbonylverbindungen: *Osazone* (B. 21, 984):



Die Osazonbildung ist für die Chemie der Zuckerarten sehr wichtig geworden (I, 524).

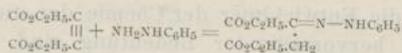
Man hat sich den Verlauf der Phenylhydrazonebildung so vorzustellen, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das in seiner Constitution dem Aldehydammoniak entspricht. In wenigen Fällen, z. B. bei Oxalessigester und bei Dioxobernsteinsäureester hat man die Additionsproducte fassen können, die leicht unter Abspaltung von Wasser in Phenylhydrazone übergehen:



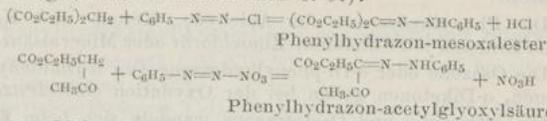
Die Thatsache, dass auch der Dioxobernsteinsäureester eine additionelle Verbindung giebt, spricht für die Aldehydammoniakauffassung und gegen die bei dem Oxalessigester mögliche, der Formel $CO_2C_2H_5.CO.CH(NH_2NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$ entsprechende Ammoniumsalzauffassung (B. 28, 66).

Da die Phenylhydrazone für die betreffenden, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen kennzeichnend sind, so waren sie vorgehend bei den aliphatischen Verbindungen häufig zu erwähnen und werden uns später bei den aromatischen, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen ebenfalls begegnen. Es scheint jedoch zweckmässig auf die aliphatischen Phenylhydrazoneverbindungen zusammenfassend zu verweisen, es finden sich erwähnt Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde I, 190, 204; der einfachen Ketone I, 217; der Diketone I, 322; der Glyoxylsäure I, 362; der Brenztraubensäure I, 365; der Acetessigester I, 357, 358, 370; der Laevulinsäure I, 475; des Mesoxalsäurealdehydes I, 467; des Acetonoxalesters I, 471; der Mesoxalsäure I, 483; des Oxalessigesters I, 485; des Acetondicarbonsäureesters I, 486; der Acetondiessigsäure I, 487; der Tetrose I, 501; des Oxalyldiacetons I, 501; der Dioxobernsteinsäure I, 508; des Oxalbernsteinsäureesters I, 511; der Arabinose I, 515; der Rhamnose I, 516; der Glucosen I, 521, 524, 526, 528, 529, 530, 531; des Milchsuckers I, 552; der Maltose und Isomaltose I, 553.

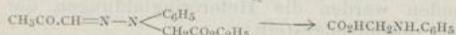
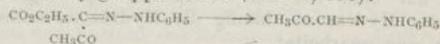
Bildungsweisen der Phenylhydrazone. 1) Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und unsym. Alkylphenyl- oder unsym. Diphenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone (s. o.). 2) Durch Addition von Phenylhydrazin an dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatome; so bildet sich das Phenylhydrazone des Oxalessigesters auch durch Addition von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester (I, 458):



3) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf manche aliphatische Verbindungen mit leicht durch Alkalimetalle ersetzbaren Wasserstoffatomen, wie Malonsäureester und Acetessigester in alkalischer Lösung (Diazobenzolkalium S. 87):

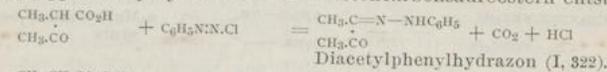


Die aus Malonsäureester mit Diazobenzolchlorid erhaltene Verbindung ist identisch mit der aus Mesoxalsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen. Die Auffassung dieser Verbindungen als Hydrazone ist unter anderem auf folgendem Weg bewiesen worden. 1) Verdünnte Alkalilauge versetzt den Phenylhydrazon-acetylglyoxylsäureester und spaltet die Säure in CO_2 und Brenztraubenaldehydhydrazon. 2) Brenztraubenaldehydhydrazon mit Chloressigester und Natriumaethylat behandelt, ergibt einen Ester, aus dem bei der Reduction Anilidoessigsäure entsteht. Letzteres ist nur möglich wenn der Rest der Chloressigsäure mit demselben N-Atom verbunden war, an dem die Phenylgruppe stand (A. 247, 190):

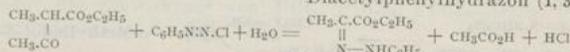


Bei der Bildung der Hydrazone aus Diazobenzolsalzen findet daher eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung statt.

Die Neigung zur Phenylhydrazonbildung ist so gross, dass aus Alkylacetessigsäuren durch Diazobenzolchlorid CO_2 unter Bildung des Phenylhydrazons eines α -Diketons und aus Alkylacetessigestern unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von α -Ketoncarbonsäureestern entstehen:



Diacetylphenylhydrazon (I, 322).



Phenylhydrazonbrenztraubensäureester.

Aehnlich wirkt salpetrige Säure unter Oximbildung (s. I, 370).

6) Aus den Monoximen von α -Aldehydketonen und α -Diketonen erhält man mit Phenylhydrazin: Hydrazoxime z. B. aus Methylglyoxaloxim: Methylglyoxalphenylhydrazoxim $\text{CH}_3\text{C}=(\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{NOH}$, Schmp. 134° (A. 262, 278).

Umwandlungen der Phenylhydrazone. Erwärmt man die Phenylhydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfallen sie in ihre Generatoren. Durch vorsichtige Reduction sind manche Phenylhydrazone in Phenylhydrazidoverbindungen übergeführt worden (s. Phenylhydrazidoessigsäure I, 351; B. 28, 1223).

Nur wenige Klassen organischer Verbindungen sind in dem Maasse zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt, wie die Hydrazinabkömmlinge, deren intramolekulare Condensationsreac-

tionen daher für die Entwicklung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von hervorragender Bedeutung sind. Einigen der wichtigsten Condensationen begegneten wir bereits bei den Phenylhydrazonen der Fettkörper, sie sollen im Nachfolgenden zusammengestellt werden, andere sind im Anschluss an die Säurehydrazide zu erwähnen.

1) Die Phenylhydrazone der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren liefern beim Erhitzen mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren *Indole*.

2) Die Osazone oder α -Di-phenylhydrazone von α -Dialdehyden, α -Aldehydketonen, α -Diketonen geben bei der Oxydation *Osotetrazone*.

3) Die α -Osazone und Osotetrazone wandeln sich beim Kochen mit Säuren in *Osotriazole* um.

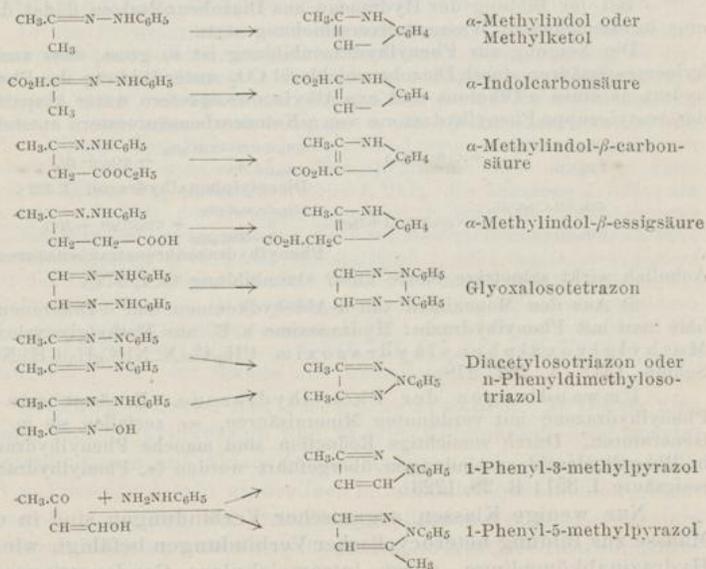
4) Die α -Hydrazoxime gehen bei Behandlung mit Wasser entziehen den Mitteln in *Osotriazole* über.

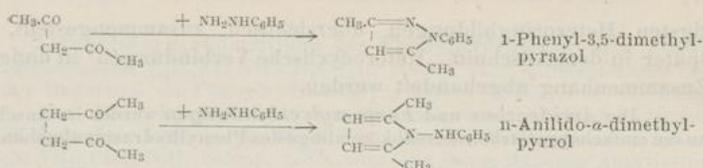
5) Die Phenylhydrazone der 1,3-Oxymethylenketone und β -Diketone bilden leicht unter Wasseraustritt *Pyrazole*, ringförmige stickstoffhaltige Abkömmlinge von 1,3-Olefinketonen.

6) Die Phenylhydrazone von 1,4-Diketonen gehen in *n-Anilidopyrrole* über.

Uebrigens hat man bei der Gewinnung der ringförmigen Condensationsproducte der Hydrazone häufig die Hydrazone selbst nicht isolirt, sondern über sie weg gearbeitet.

Im Nachfolgenden werden die Heteroringbildungen der Phenylhydrazone schematisch zusammengestellt:





Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Diazobenzolperbromid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr}_2$ wurde früher bei den Diazoverbindungen besprochen (S. 88).

Thionylphenylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N}=\text{SO}$, Schmp. 105° , bildet schwefelgelbe Prismen. Es wird ähnlich wie die *Thionylalkylamine* (I, 169) und die *Thionylaniline* (S. 66) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin erhalten. Alle Phenylhydrazine mit freier Amidogruppe geben mit Thionylchlorid: Thionylphenylhydrazone (B. 27, 2549). In glatter Reaction bildet sich Thionylphenylhydrazon bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin. Ferner entsteht das Thionylphenylhydrazon aus der Phenylhydrazinsulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SOOH}$, dem Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin, bei gelindem Erwärmen (B. 23, 474). Mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden setzt sich das Thionylphenylhydrazon um in *Diazobenzolchlorid*, indem es reagirt, als ob es *Diazobenzolsulfoxyl* (S. 88) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N.S(OH)}$ wäre (A. 270, 114). Man kann den Verlauf der Reaction auch so auffassen, dass zunächst aus dem Thionylphenylhydrazon und den Säurechloriden unter Lösung der doppelten $\text{N}=\text{S}$ Bindung unbeständige Additionsproducte entstehen, die bei der Spaltung Diazobenzolchlorid liefern.

Phenylhydrazinsulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SO}_3\text{H}$. Das Kaliumsalz entsteht bei der Reduction des benzolazosulfosauren Kaliums (S. 88) mit schwefeliger Säure oder Monoalkalisulfid. Ueber das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Mineralsäuren und die Rolle, die es in der Geschichte der Entdeckung des Phenylhydrazins spielt, s. S. 105.

Phenylbenzolsulfazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. $148-150^\circ$ unter Zersetzung, entsteht aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid in Aether und aus Diazobenzolsalzlösung mit SO_2 (S. 105) (B. 20, 1238).

Ueber die Einwirkung von PCl_3 , POCl_3 , PSCl_3 , AsCl_3 , BCl_3 , SiCl_4 auf Phenylhydrazin s. A. 270, 123.

Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Die Einführung von Carbonsäureresten der verschiedensten Art in Phenylhydrazin lässt sich ebenso leicht und meist auf dieselbe Weise bewirken, wie bei dem Anilin. Das Gebiet der so aus dem Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen steht an Umfang dem Gebiet der Carbonsäureabkömmlinge des Anilins kaum nach, es in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertreffend.

Die Säurehydrazide und die Hydrazidosäuren haben sich ebenso wie die Phenylhydrazone zur Bildung heterocyclischer Verbindungen besonders befähigt erwiesen. Nach jeder Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen des Phenylhydrazins werden die wich-

tigsten Heteroringbildungen übersichtlich zusammengestellt, die später in dem Abschnitt „Heterocyclische Verbindungen“ in anderem Zusammenhang abgehandelt werden.

Die *Amidrazone* und *Formazyilverbindungen* werden im Anschluss an die einfacheren Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins abgehandelt.

Fettsäureabkömmlinge. Die Fettsäurereste treten leicht in die Amidogruppe des Phenylhydrazins ein unter Bildung von symm. oder β -Acidylverbindungen. Zur Darstellung der unsymmetrischen oder α -Acidylverbindungen behandelt man 1) Natriumphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Säureanhydriden (B. 22, R. 664); 2) β -Acetphenylhydrazin mit geeigneten Chlorverbindungen und spaltet alsdann die β -Acetgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ab, wodurch die in α -Stellung getretene Gruppe nicht angegriffen wird (B. 26, 945).

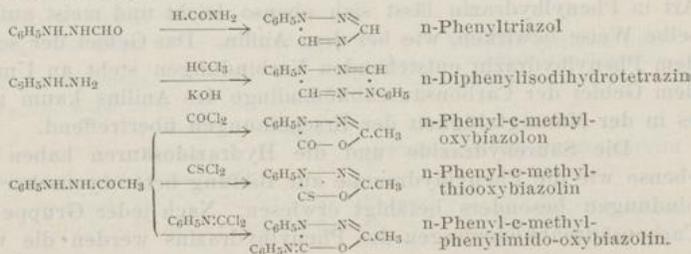
Zur Unterscheidung von asym. und sym. Phenylhydraziden kann man dieselben mit Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure behandeln, wodurch die asym. Verbindungen nicht gefärbt werden, während die sym. Verbindungen rothe bis blauviolette Färbungen geben (B. 27, 2965, Bülow'sche Reaction).

Symm. Formylphenylhydrazid $C_6H_5NH.NH.CHO$, Schmp. 145^o, aus Ameisensäure und Phenylhydrazin (B. 27, 1522).

Asymm. oder α -Acetphenylhydrazid $C_6H_5N(COCH_3)NH_2$, Schmp. 124^o, aus β -Diacetphenylhydrazin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 27, 2964). Sym. oder β -Acetphenylhydrazid $C_6H_5NH.NHCOCH_3$, Schmp. 128^o, aus Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (A. 190, 129). β -Diacetphenylhydrazid $C_6H_5N(CO.CH_3)NHCOC_2H_5$, Schmp. 106^o, aus Kaliumphenylhydrazin in Aether mit Acetylchlorid (B. 20, 47).

Heteroringbildungen der Fettsäurephenylhydrazidabkömmlinge: Erhitzt man das sym. Formylphenylhydrazid mit Formamid, so entsteht *n-Phenyltriazol* (B. 27, R. 801). Ebenfalls ein Ameisensäureabkömmling des Phenylhydrazins ist das *n-Diphenylisodihydrotetrazin*, welches bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenylhydrazin entsteht (vgl. die Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf primäre Amine: I, 233 und II, 69, Isonitrile oder Carbylamine).

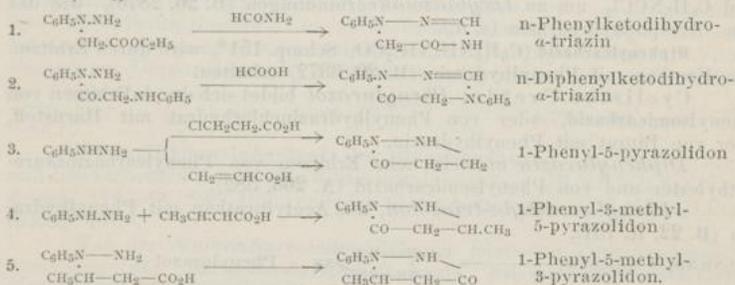
Aus den symm. oder β -Acidylphenylhydraziden entstehen mit Phosgen, Thiophosgen und Isocyanphenylchlorid heterocyclische Verbindungen: *Oxybiazolderivate* (B. 26, 2870), die man auch als Kohlensäureabkömmlinge auffassen kann.



Alkoholsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins. Sym. Phenylhydrazidoessigsäure $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, Schmp. 158° , entsteht durch vorsichtige Reduktion von Phenylhydrazonglyoxylsäure (I, 351) und aus ihrem Ester, dem Einwirkungsproduct von Chloressigester auf Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (B. 28, 1230). Asym. Phenylhydrazidoessigsäure $C_6H_5N(NH_2).CH_2CO_2H$, Schmp. 167° , wird aus ihrem flüssigen Aethylester, dem Reduktionsproduct von Nitrosophenylglycinester $C_6H_5N(NO).CH_2CO_2C_2H_5$ durch vorsichtiges Verseifen erhalten (B. 28, 1223).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazidosäuren. Mit Formamid condensirt sich der asym. Phenylhydrazidoessigsäureester zu Phenylketodihydro- α -triazin. In ähnlicher Weise erhält man aus asym. Anilidoessigsäure-n-Diphenylketodihydro- α -triazin (s. u.).

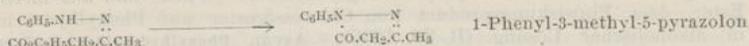
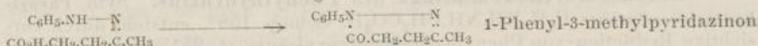
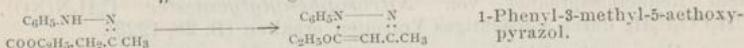
Die den β -Oxysäuren entsprechenden meist sym. Phenylhydrazidosäuren erhält man aus den β -Halogenfettsäuren mit Phenylhydrazin oder durch Addition von Phenylhydrazin an $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure und Crotonsäure. Diese β -Phenylhydrazidosäuren zeigen so leicht Lactazambildung (I, 357), dass sie meist nicht isolirt werden konnten (s. u.). Die β -Chlorbuttersäure gibt mit Phenylhydrazin die asym. β -Phenylhydrazidobuttersäure $C_6H_5N(NH_2).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, Schmp. 111° (J. pr. Ch. 45, 87), die ebenfalls das Lactazam bildet.



Hydrazinabkömmlinge der Monoketonensäuren. Die α -, β - und γ -Ketoncarbonsäureester reagiren mit Phenylhydrazin wie die Ketone unter Phenylhydrazonbildung. Auch die Phenylhydrazone der freien α - und γ -Ketoncarbonsäuren sind bekannt. Die Phenylhydrazone der α -, β - und γ -Ketoncarbonsäureester lassen sich mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure in Indolabkömmlinge umwandeln (vgl. die Indolbildung der Ketonphenylhydrazone (S. 110)). Die Phenylhydrazone der β - und γ -Ketoncarbonsäureester und der freien γ -Ketoncarbonsäuren zeigen leicht Lactazambildung. Das Laevulinsäurephenylhydrazon (I, 375) gibt 3-Methylphenylpyridazonon (I, 375) oder 1-Phenyl-3-methylpyridazinon (s. d.). Das Acetessigesterphenylhydrazon $C_6H_5NH.N=C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 50° , dargestellt durch Eintragen von Acetessigester in Phenylhydrazin (B. 27, R. 793), liefert freiwillig das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon (s. d.), dagegen mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure das 1-Phenyl-3-methyl-5-aethoxy-pyrazol (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazonketonsäuren.

1. Indolcondensation: s. S. 110.

2. *Lactazambildung:*3. *Pyrazolbildung:*

Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure. Sättigt man eine wässrige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure, so entsteht **phenylcarbaminsäures Phenylhydrazin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COONH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$, eine weisse Krystallmasse (A. 190, 123). **Phenylcarbaminsäureaethylester** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCOOC}_2\text{H}_5$, Schmp. 86° , entsteht durch Einwirkung von $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ auf eine ätherische Phenylhydrazinlösung. Auf 240° erhitzt geht er unter Abspaltung von Alkohol in **Diphenylurazin** über (A. 263, 278; B. 26, R. 20).

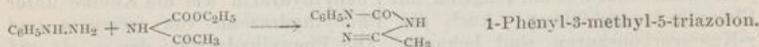
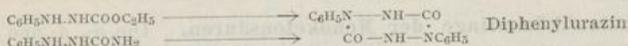
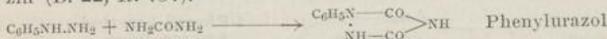
Phenylsemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONH}_2$, Schmp. 172° , aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (A. 190, 113) oder durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff oder Urethan. Beim Erhitzen geht es in Phenylurazol und Diphenylurazin über unter Bildung von CO , CO_2 , NH_3 und Benzol (B. 21, 1224). Phenylsemicarbazid setzt sich mit COCl_2 , CSCl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$ um zu **Oxybiazolonverbindungen** (B. 26, 2870), wie das sym. Acetphenylhydrazin (s. d.).

Diphenylcarbazon $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$, Schmp. 151° , wird durch Erhitzen von Urethan mit Phenylhydrazin (B. 20, 3372) erhalten.

Cyclische Ureide: **Phenylurazol** bildet sich durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, oder von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Harnstoff, oder von Biuret mit Phenylhydrazin.

Diphenylurazin entsteht beim Erhitzen von Phenylcarbaminsäureaethylester und von Phenylsemicarbazid (A. 263, 582).

1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon, aus Acetylurethan mit Phenylhydrazin (B. 22, R. 737).



Phenylhydrazinderivate der Thio Kohlensäure. Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit CS_2 , so entsteht **phenylsulfocarbaminsäures Phenylhydrazin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CSSNH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 96° . Aus der Lösung der Salze der **Phenylsulfocarbaminsäure** scheiden Mineralsäuren die freie Säure in feinen, glänzenden Blättchen ab, die sich leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiren (A. 190, 114). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbaminsäure mit COCl_2 , CS_2 oder Aethylenbromid, so entstehen *n*-Phenylthiobiazolonsulphhydrat, *n*-Phenyläthiobiazolonsulphhydrat oder *n*-Phenylpentahydrodiazthion (B. 27, 2516).

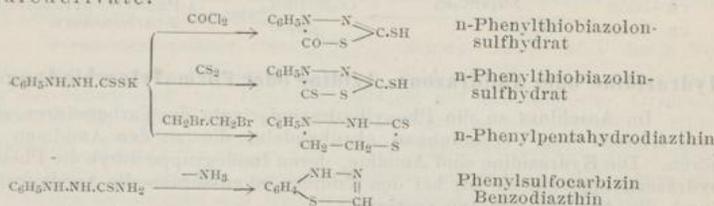
Phenylsulfocarbamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CSNH}_2$, Schmp. 200° , entsteht aus Phenylhydrazinrhodanat bei $160-170^\circ$. Mit Salzsäure auf 130° erhitzt geht das Phenylsulfocarbamin in **Sulfocarbamin** oder **Benzodiazthion** (s. d.) über (B. 27, 871).

Diphenylsulfocarbazid ($C_6H_5NH.NH.$) $_2$ CS, Schmp. 150^o, bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin auf 100—110^o.

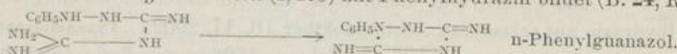
Diphenylsulfocarbazon $C_6H_5N=N.CSNH.NHC_6H_5$, blauschwarze Krystalle, entsteht bei kurz andauerndem Kochen von Diphenylsulfocarbazid mit mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge.

Diphenylsulfocarbodiazon ($C_6H_5N=N$) $_2$ CS, aus Diphenylsulfocarbazon durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat, bildet rothe Nadelchen (A. 212, 316).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinthiokohlensäurederivate:



Phenylhydrazinderivate des Guanidins. Als Phenylhydrazinderivat des *Biguanids* (I, 405) ist das leicht zersetzbare Anilbiguanid $C_6H_5NH.NH.C:(NH).NH.C:(NH).NH_2$ zu betrachten, welches aus Cyanamid und Phenylhydrazinchlorid in alkoholischer Lösung entsteht. Beim Erwärmen mit Cyanamid geht das Anilbiguanid in *Phenylguanazol* (s. d.) über, das sich aus *Dicyandiamid* (I, 405) mit Phenylhydrazin bildet (B. 24, R. 649):



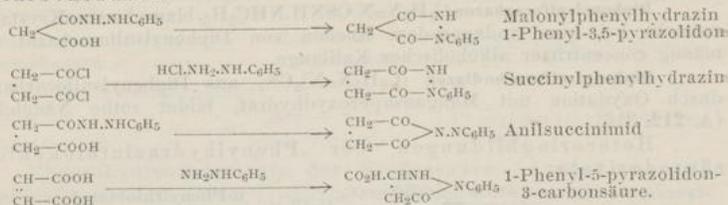
Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren. Der *Oxanzilsäure* und dem *Oxanzilid* entsprechen Oxalphenylhydrazilsäure $C_6H_5NH.NH.CO.CO_2H$, Schmp. 110^o, (A. 236, 197) und das Oxalphenylhydrazid ($C_6H_5NH.NH.CO$) $_2$, Schmp. 278^o.

Von der *Malonsäure* leiten sich die folgenden Phenylhydrazinabkömmlinge ab: *Malonestersäurephenylhydrazid*, *Malonphenylhydrazilsäureester* $C_6H_5NH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5$, Schmp. 90^o, aus dem entsprechenden Malonestersäurechlorid mit Phenylhydrazin. Die Verbindung löst sich leicht in Kalilauge, und aus der Lösung fällt Salzsäure das *Malonylphenylhydrazin*, *1-Phenyl-3,5-pyrazolidon* (Formel S. 116). *Malonylphenylhydrazid* ($C_6H_5NH.NH.CO$) $_2$ CH $_2$, Schmp. 187^o, aus Malonsäureamid und Phenylhydrazin bei 200^o (B. 25, 1505).

Von der *Aethylenbernsteinsäure* sind die entsprechenden Verbindungen wie von der Malonsäure bekannt. *Bernsteinphenylhydrazilsäure*, *Bernsteinphenylhydrazilsäureester*, Schmp. 107^o, *Succinylphenylhydrazin* (I, 441), aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. 26, 2181). *Succinyl-diphenylhydrazid* ($CH_2CO.NH.NHC_6H_5$) $_2$, Schmp. 209^o (B. 21, 2462). Dazu kommt das *Anilsuccinimid* (I, 441).

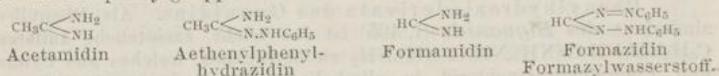
Phenylhydrazinderivate von Olefindicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren. Maleinsäureanhydrid liefert mit Phenylhydrazin das *Maleinphenylhydrazid*. Kocht man Maleinsäure oder Fumarsäure in Wasser gelöst mit überschüssigem Phenylhydrazin, so addirt es sich wie an Acryl- oder Crotonsäure (S. 113) und nach der Addition findet Lactambildung statt (B. 26, 117), es entsteht *1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure* (s. d.).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinderivate von Dicarbonsäuren:



Hydrazidine oder Amidrazone. Azidine oder Formazyilverbindungen.

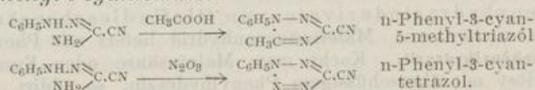
Im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate der Carbonsäuren sind zwei Klassen von Verbindungen abzuhandeln, die zu den Amidinen gehören. Die Hydrazidine sind Amidine, deren Imidogruppe durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt ist, bei den Azidinen ist ausserdem die Amidogruppe durch die Azophenylgruppe vertreten:



A. Hydrazidine oder Amidrazone. Aethenylphenylhydrazidin $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$. Das Chlorhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidäther (B. 17, 2002). Cyanamidrazon oder Dicyanphenylhydrazin $\text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, Schmp. 160° unter Zers., und Diamidrazon (B. 26, 2783 Anm.) oder Cyanphenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, Schmp. 225°, entstehen durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin. Die Constitution des Cyanamidrazons folgt aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Flaveanwasserstoff* $\text{NC} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$, die Constitution des Diamidrazons aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Rubeanwasserstoff* $\text{NH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ (I, 430) und auf Oxal-diamidoxim $\text{HON} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ (B. 26, 2385).

Acetylamidrazon $\text{CH}_3\text{CO.C} \begin{array}{l} \diagup \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, Schmp. 182°, entsteht aus dem Formazyilmethylketon durch Reduction mit Schwefelammonium (B. 26, 2783).

Heteroringbildungen bei Amidrazonen. Die Amidrazone condensiren sich mit Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden zu heterocyclischen Verbindungen der *Triazolgruppe* (s. d.). Mit salpetriger Säure gehen die Amidrazone in *Tetrazolkörper* (s. d.) über. Cyanamidrazon gibt mit Essigsäureanhydrid: *n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol* mit salpetriger Säure: *n-Phenyl-3-cyantetrazol*:



B. Formazyilverbindungen entstehen 1) aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung; 2) aus Phenylhydrazin

und Phenylhydraziden, wobei sich das zunächst entstandene Hydrazonehydrazid, unter dem Einfluss von Phenylhydrazin, mit Verlust von zwei Wasserstoffatomen oxydirt; 3) aus den den Imidchloriden entsprechenden Phenylhydrazonchloriden mit Phenylhydrazin (B. 27, 320).

Formazylwasserstoff $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 116^o, wird aus Formazylocarbonsäure (I, 431) beim Schmelzen für sich oder beim Kochen mit alkoholischem Kali erhalten.

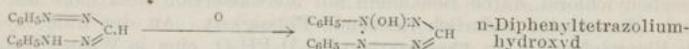
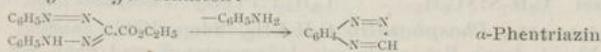
Formazylmethylketon $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 134^o, entsteht aus Aceton, Acetessigester, Brenztraubenaldehydhydrazon und Benzolazoacetylaceton mit Diazobenzol (B. 25, 3211).

Formazylocarbonsäure $\text{CO}_2\text{H}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 162^o, wird durch Verseifen des Formazylocarbonsäureäthylesters, Schmp. 117^o, erhalten, der sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester, Oxalessigester (B. 25, 3456) oder auf Phenylhydrazonmesoxalestersäure bildet.

Diformazyloxyd $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 226^o, grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, entsteht aus Lävulinsäure, aus Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure und aus Dioxyweinsäureosazon mit Diazobenzol.

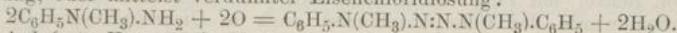
Formazylazobenzol, Phenylazoformazyloxyd $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}=\text{N})_2.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 162^o, aus Formazylocarbonsäure oder Glyoxylsäurephenylhydrazon und Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung (B. 25, 3457).

Heteroringbildungen bei Formazyloxydverbindungen. Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bilden die Formazyloxydverbindungen unter Abspaltung von Anilin *Phentriazin*derivate: Formazylocarbonsäureester gibt *α-Phentriazin* (s. d.). Durch Oxydation geben die Formazyloxydverbindungen Tetrazoliumverbindungen: aus Formazylwasserstoff wird *n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd* erhalten:



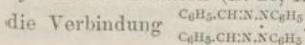
15. Phenylnitrosohydrazin $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NHNHNO}$, gelbbraune krystallinische Flocken, die leicht in Diazobenzolimid (S. 96) übergehen (A. 190, 89).

16a. Tetrazone, die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff $\text{NH}_2.\text{N}=\text{N}.\text{NH}_2$ ableiten, entstehen aus den asym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazinen durch Oxydation mit H_2O in alkoh. oder ätherischer Lösung, oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:



Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden. Dimethyldiphenyltetrazon $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}_2.\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt bei 133^o. Diäthyldiphenyltetrazon schmilzt bei 108^o (A. 252, 281). Tetraphenyltetrazon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}.\text{N}_2.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, aus *α*-Diphenylhydrazin, schmilzt bei 123^o und wird durch conc. Säuren blau gefärbt. Die Tetrazone erinnern an die Osotetrazone (I, 322).

16b. Hydrotetrazone, die sich vom hypothetischen Stickstoffwasserstoff $\text{NH}_2.\text{NH}.\text{NH}.\text{NH}_2$ ableiten, wurden durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen erhalten (B. 26, R. 55; 27, 2920), z. B. aus Benzalphenylhydrazon



17. Buzylen- oder Diazohydrazoverbindungen. In dem Hippurylphenylbuzylen $C_6H_5N=N_NH_NHCO.CH_2NHCO.C_6H_5$, Schmp. 84° , liegt ein Hippursäure-Abkömmling des noch unbekanntem Stickstoffwasserstoffs: Buzylen $NH=N_NH_NH_2$ vor (B. 26, 1268). Es entsteht aus Hippuryldiazotin und Diazobenzolsulfat.

4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen.

An die aromatischen Stickstoffverbindungen reihen sich die Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuths, Bors und Siliciums und Zinns. Zur Gewinnung derartiger Körper dienen in erster Linie die Chloride der genannten Elemente, die sich 1) mit Benzol in der Glühhitze unter Abspaltung von Salzsäure, 2) mit Benzol und Aluminiumchlorid, 3) mit Quecksilberdiphenyl, 4) mit Natrium und Chlorbenzol oder Brombenzol umsetzen. Sie entstehen 5) aus Legirungen der Elemente mit Alkalimetallen und Halogenbenzolen.

Phenylphosphorverbindungen. Die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Vereinigung des Phenylrestes mit Phosphor entgegenstellten, gelang Michaelis 1876 durch Darstellung des Phosphenylchlorides, des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Phosphenylverbindungen (A. 181, 265). Einige Phosphenylverbindungen entsprechen in der Zusammensetzung bekannten aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen, woran die Namen der betreffenden Phosphenylverbindungen erinnern:

Anilin	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5PH_2$	Phenylphosphin
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5PO_2$	Phosphinobenzol
Azobenzol	$C_6H_5N:NC_6H_5$	$C_6H_5P:PC_6H_5$	Phosphobenzol.

Phenylphosphin, Phosphanilin $C_6H_5PH_2$, Sdep. 160° , entsteht aus Phosphenylchlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoff und dann mit Alkohol. Es ist eine widerlich riechende Flüssigkeit. An der Luft oxydirt sich Phenylphosphin zu Phosphenyloxyd $C_6H_5PH_2O$, eine in Wasser lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu Phenylphosphoniumjodid $C_6H_5PH_3J$, aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$, Sdep. 225° (corr.), spec. Gew. 1.319 (29°), bildet eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Es entsteht 1) beim Durchleiten von C_6H_6 und PCl_3 durch rothglühende Röhren (A. 181, 280); beim Erhitzen 2) von Quecksilberdiphenyl mit PCl_3 , 3) von Benzol mit PCl_3 und Aluminiumchlorid. Mit Hilfe der letzteren Reaction wurde der Chlorphosphinrest auch in *Dimethylanilin* (B. 21, 1497) und in *Phenolalkyläther* eingeführt (B. 27, 2559). Das Phosphenylchlorid verbindet sich mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel zu Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5PCl_4$, Schmp. 73° , Phosphenyloxychlorid $C_6H_5PCl_2O$, Sdep. 258° und Phosphenylsulfochlorid, Sdep. 205° (130 mm). Das Phosphenylchlorid geht mit Wasser in phosphenylige Säure $C_6H_5PHO.OH$, Schmp. 70° , das Phosphenyltetrachlorid in Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$, Schmp. 150° , über.

Phosphinobenzol $C_6H_5PO_2$, Schmp. 100° , aus Phosphenyloxychlorid und phosphenyliger Säure (B. 25, 1747), **Phosphobenzol** $C_6H_5P:PC_6H_5$, Schmp. 150° , aus Phosphenylchlorid und Phenylphosphin (B. 10, 812).

Diphenylphosphinchlorid $(C_6H_5)_2PCl$, Sdep. 320° , aus Phosphenylchlorid allein bei 280° , mit Quecksilberdiphenyl bei 220° (B. 21, 1505). Es liefert

mit Phenol: Phenoxyldiphenylphosphin $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, Sdep. 265—270° (62 mm) (B. 18, 2118), mit verd. Natronlauge: Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$, Sdep. 280° und Diphenylphosphinsäure $(C_6H_5)_2POOH$, Schmp. 190° (B. 15, 801).

Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$, Schmp. 75°, Sdep. gegen 360°, entsteht aus Brombenzol und Phosphorylchlorid oder Phosphortrichlorid mit Natrium (B. 18, R. 562). Es verbindet sich mit Brom zu Triphenylphosphinbromid $(C_6H_5)_3PBr_2$, das mit Natronlauge gekocht in Triphenylphosphindihydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ verwandelt wird; letzteres geht bei 100° in das Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$, Schmp. 143°, Sdep. üb. 360° über.

Das Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$ ist isomer mit Phenoxyldiphenylphosphin $(C_6H_5)_2POC_6H_5$, beide Verbindungen liefern bei der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (I, 15) auf die einfachen Molekularformeln stimmende Werthe. In dem Triphenylphosphinoxyd ist daher der Phosphor fünfwerthig, in dem Phenoxyldiphenylphosphin dreiwertig (Michaelis und La Coste, B. 18, 2118).

Phenylarsenverbindungen. Durch ähnliche Reactionen, wie sie zur Gewinnung der Phenylsubstitutionsproducte des Phosphorchlorürs angewendet wurden, hat man: Phenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$, Diphenylarsenchlorür $(C_6H_5)_2AsCl$, Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$, Arsenobenzol $C_6H_5As:AsC_6H_5$ dargestellt (A. 201, 191; 207, 195; 270, 139; B. 19, 1031; 25, 1521; 27, 263).

Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$, Schmp. 48°, entsteht durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von 40 g Chlorbenzol und 40 g Antimonchlorür in Benzol (A. 233, 43).

Wismuthtriphenyl $(C_6H_5)_3Bi$, Schmp. 78°, aus Wismuthnatrium und Brombenzol (A. 251, 324).

Phenylborverbindungen. Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid entsteht Phenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$, Schmp. 0°, Sdep. 175° und Diphenylborchlorid $(C_6H_5)_2BCl$, Sdep. 271° (B. 27, 244).

Phenylsiliciumverbindungen. Durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf 300° entsteht Phenylsiliciumchlorid $C_6H_5SiCl_3$, Sdep. 197° (Ladenburg, A. 173, 151). Mit Wasser liefert es die Silicobenzoësäure C_6H_5SiOOH , Schmp. 92°, mit Alkohol den Orthosilicobenzoësäureester $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$, Sdep. 137°. Siliciumphenyltriaethyl $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$, flüssig, Sdep. 230°, entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylsiliciumchlorid.

Siliciumtetraphenyl $(C_6H_5)_4Si$, Schmp. 228°, Sdep. über 300°, wird durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol erhalten (B. 19, 1012).

Phenylzinnverbindungen. Behandelt man Zinnchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht Zinadiphenylchlorid $(C_6H_5)_2SnCl_2$, Schmp. 42° (A. 194, 145).

Zinntetraphenyl $(C_6H_5)_4Sn$, Schmp. 226°, Sdep. über 420°, aus Zinnnatrium und Brombenzol (B. 22, 2917).

5. Phenylmetallverbindungen (I, 180).

Man hat die Phenylgruppe mit Magnesium, Quecksilber und Blei vereinigt.

Magnesiumdiphenyl $(C_6H_5)_2Mg$, ein leichtes, weisslich gelbes Pulver, leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Aether. Es entsteht beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver und etwas Essigester auf 180—185° (A. 282, 320).

Quecksilberdiphenyl ($C_6H_5)_2Hg$, Schmp. 120^0 , entsteht durch Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam (Otto und Dreher, A. **154**, 93); Zusatz von Essigäther erleichtert die Reaction. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene entstehen Haloïdverbindungen, wie Quecksilberphenylchlorid C_6H_5HgCl , Schmp. 250^0 , Quecksilberphenylbromid C_6H_5HgBr , Schmp. 275^0 , Quecksilberphenyljodid C_6H_5HgJ , Schmp. 265^0 . Quecksilberphenyloxyhydrat C_6H_5HgOH entsteht aus dem Chlorid mit Silberoxyd und Alkohol (J. pr. Ch. [2] **1**, 186).

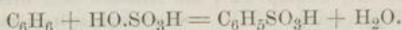
Quecksilberdialphyle: A. **173**, 162; B. **14**, 2112; **17**, 2374; **20**, 1719; **22**, 1220 u. a. m.

Bleitetraphenyl ($C_6H_5)_4Pb$, Schmp. 224^0 , aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigester (B. **20**, 3331).

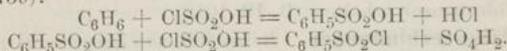
6. Sulfosäuren.

Die leichte Bildung von Sulfosäuren zeichnet die aromatischen Kohlenwasserstoffe vor den aliphatischen Verbindungen in ähnlichem Maasse aus, wie die leichte Bildung von Nitroverbindungen. Man nennt das Einführen von Sulfogruppen an Stelle aromatischer Wasserstoffatome das „Sulfuriren“ oder „Sulfiren“ einer Verbindung.

Bildungsweisen. 1) Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, wie auch anderer Benzolderivate, entstehen sehr leicht beim Mengen oder Erwärmen derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure. Es gelingt auf diese Weise drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern zu verbinden:



2) Durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure $Cl.SO_2OH$, wobei unter guter Kühlung hauptsächlich Sulfosäurechloride entstehen (B. **12**, 1848; **18**, 2172). Die Reaction verläuft alsdann in folgender Art (B. **22**, R. 739):



Als Nebenproducte entstehen Sulfone (S. 126).

3) Aus Diazoamidverbindungen durch Kochen mit schwefliger Säure (S. 96).

4) Durch Oxydation von Thiophenolen (S. 144), eine Reaction, die beweist, dass das Schwefelatom der Sulfogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist (vgl. Mercaptane I, 148).

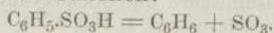
5) Durch Oxydation von Sulfinsäuren (S. 125).

Eigenschaften und Umwandlungen. Viele aromatische Sulfosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Man kann sie dann in Form ihrer Natriumsalze aus wässriger Lösung mit Kochsalz ausscheiden: *Aussalzen* (B. **28**, 91).

Die Leichtlöslichkeit der Sulfosäuren im Verein mit der Leichtigkeit ihrer Bildung findet eine technisch wichtige Verwendung zur Umwandlung in Wasser unlöslicher aromatischer Farbstoffe in ihre in Wasser löslichen Sulfosäuren.

1) Aus den Alkalisalzen erhält man mit POCl_3 und PCl_5 , aus den Säuren mit PCl_5 die Chloride, aus diesen die Amide, Ester u. s. w., wie bei den Alkylsulfosäuren (I, 152). Die Ester der Sulfosäuren setzen sich mit Alkohol bei $140-150^\circ$ unter Aetherbildung um (I, 137). Die gut krystallisirenden, beständigen Sulfosäureamide werden häufig bereitet, um eine Sulfosäure zu kennzeichnen.

2) Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, neben Sulfonen:

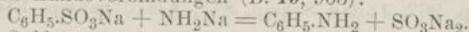


Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf $150-180^\circ$; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfosäure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (B. 16, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung durch Leiten von überhitztem Wasserdampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure (S. 35) bewirkt (B. 19, 92).

3) In den Sulfochloriden kann man durch PCl_5 die SO_2Cl -Gruppe durch Chlor ersetzen. Auch durch freies Chlor und Brom ist bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch Cl oder Br verdrängt worden (B. 16, 617).

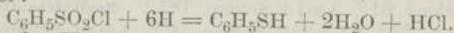
4) Bei der Behandlung mancher Sulfosäuren mit conc. Salpetersäure ist die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt worden.

5) Durch Einwirkung von Natriumamid NH_2Na auf benzolsulfosaure Salze entstehen Amidverbindungen (B. 19, 903):



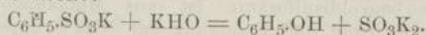
6) Die Sulfosäuren der Alkylbenzole, öfter in Form ihrer Sulfamide angewendet, liefern bei der Oxydation Sulfo-carbonsäuren. Technisch wichtig ist die Oxydation von *o*-Toluolsulfamid zu dem *Sulfinid* der *o*-Sulfo-benzoësäure (s. d.), genannt Saccharin.

7) Die Chloride der aromatischen Sulfosäuren gehen bei Reduction in Thiophenole über:

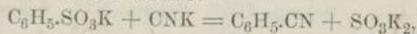


Wie die Oxydation der Thiophenole zu Sulfosäuren beweist auch diese Reaction, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar verbunden ist.

8) Durch Kochen mit Alkalien werden die Sulfosäuren nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole, eine Reaction, die zur technischen Gewinnung des Resorcins (S. 148) und anderer Phenole dient:



9) Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelbem Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:



die sich zu den Carbonsäuren verseifen lassen. Diese Reaction dient zur Synthese von aromatischen Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen.

10) Durch Verschmelzen mit Natriumformiat erhält man aus den sulfonsauren Alkalisalzen ebenfalls carbonsaure Salze.

Monosulfosäuren. Benzolsulfosäure, [*Benzensulfosäure*] $C_6H_5SO_3H$, Schmp. 50° , krystallisiert aus Wasser, in dem sie sich ungemein leicht löst, in wasserhaltigen Tafeln. **Baryumsalz** $[C_6H_5SO_3]_2Ba + H_2O$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. **Chlorid** $C_6H_5SO_2Cl$, Schmp. $14,5^\circ$, Sdep. 116° (B. 25, 2257), sp. Gew. 1,378 (23°). Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. **Aethyl ester**, Sdep. 156° (15 mm), aus dem Chlorid mit Aethylalkohol, zersetzt sich mit Aethylalkohol auf 150° erhitzt in Benzolsulfosäure und Aethyläther (I, 137). **Benzolsulfamid** $C_6H_5SO_2NH_2$, Schmp. 150° . **Benzolsulfonitramid** $C_6H_5SO_2NHNO_2$, farblose Tafeln, leicht löslich auch in Wasser, zersetzt sich bei 100° in Benzolsulfosäure und Stickoxydul, entsteht aus Benzolsulfamid mit Salpeterschwefelsäure (vgl. I, 169, 170). Sein **Kaliumsalz** $C_6H_5SO_2NK.NO_2$ schmilzt bei 275° und geht mit Eisessig und Zinkstaub reducirt in **Benzolsulfonhydrazid** $C_6H_5SO_2NHNH_2$ über. Mit salpitriger Säure liefert das Sulfamid **Dibenzolsulfonhydroxylamin** $(C_6H_5SO_2)_2NOH$, mit Diazobenzolchlorid **Benzolsulfodiazobenzolamid** $C_6H_5SO_2NH.N=N.C_6H_5$, Schmp. bei 101° unter Zersetzung (B. 27, 598).

Toluolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Toluol entstehen hauptsächlich o- und p-Säure. Die o-Toluolsulfosäure kann man aus p-Tolyldiazin-o-sulfosäure frei von p-Säure erhalten. Die m-Sulfosäure wird aus p-Toluidin-m-sulfosäure gewonnen. **o-Toluolsulfchlorid**, flüssig. **o-Toluolsulfamid**, Schmp. 155° (s. o-Sulfobenzoësäure). **m-Toluolsulfosäure** $CH_3[C_6H_4(3)]SO_3H + H_2O$, Chlorid flüssig, Amid Schmp. 107° . **p-Toluolsulfosäure** $CH_3[1]C_6H_4[4]SO_3H + 4H_2O$, Schmp. 92° , Chlorid Schmp. 69° , Sdep. 145° (15 mm), Bromid Schmp. 96° , Jodid Schmp. 84° , Amid Schmp. 137° .

Xylolsulfosäuren. **1,2-Xylol-1-sulfosäure**, Chlorid Schmp. 51° , Amid Schmp. 144° , **1,3-Xylol-1-sulfosäure**, Chlorid Schmp. 34° , Amid 137° , **1,3-Xylol-2-sulfosäure**, Amid Schmp. 95° . **1,4-Xylol-3-sulfosäure**, Chlorid Schmp. 25° , Amid Schmp. 247° , entstehen aus den Xylofen beim Sulfuriren. **[1,2,4]-Pseudocumol-5-sulfosäure** $(CH_3)_3C_6H_2SO_3H + 2H_2O$, Schmp. 111° , Chlorid Schmp. 61° , Amid Schmp. 181° . **Mesitylensulfosäure** $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O$, Schmp. 77° , Chlorid Schmp. 57° , Amid Schmp. 141° .

Polysulfosäuren. Benzoldisulfosäuren $C_6H_4(SO_3H)_2$. Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf 200° entstehen vorherrschend Meta- und daneben Parabenzoldisulfosäure. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über (B. 9, 550). Die Metadisulfosäure entsteht auch aus Disulfanilsäure (S. 123) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der NH_2 -Gruppe durch Wasserstoff erhalten worden:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	Schmp. 105°	Schmp. 63°	Schmp. 132°
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	" 233°	" 228°	" 288°

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden *Dicyanide* $C_6H_4(CN)_2$, die Nitrile der drei Phtalsäuren. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch

die Parasäure *Resorcïn* (Metadioxybenzol, S. 148); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden zuerst Metaphenolsulfosäure $C_6H_4(OH).SO_3H$.

[1,3,6]-Benzoltrisulfosäure $C_6H_3(SO_3H)_3.3H_2O$ entsteht leicht durch Erhitzen von m-Benzoldisulfosäurem Kalium mit gew. Schwefelsäure (B. 21, R. 49). Ihr Chlorid schmilzt bei 184° , ihr Amid bei 306° . Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$ (S. 153); beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Nitril, das durch Verseifen *Trimesinsäure* $C_6H_3(CO_2H)_3$ bildet.

Toluoldisulfosäuren. Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt (B. 20, 350). Xyloldisulfosäuren (B. 25, R. 790).

Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzol-sulfosäuren. Die Chlor-, Brom- und Jod-benzolsulfosäuren werden aus den drei Amidobenzolsulfosäuren mit Hilfe der Diazoreactionen dargestellt (B. 28, 90). Beim Sulfuriren von Chlor- und Brombenzol entstehen hauptsächlich die p-Verbindungen. Beim Nitriren von Benzolsulfosäure und beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstehen die drei isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, vorwiegend die m-Verbindungen (A. 177, 60).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der Chloride und Amide der Säuren:

	Ortho		Meta		Para	
	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid
Chlorsulfo-	28°	188°	Oel	148°	53°	143°
Bromsulfo-	51°	186°	Oel	154°	75°	166°
Jodsulfo-	51°	170°	23°	152°	84°	183°
Nitrosulfo-	67°	186°	60°	161°	Oel	131°

Aus dem o-Jodidchloridbenzolsulfchlorid $JCl_2[2]C_6H_4[1]SO_2Cl$, Schmp. 60° , wurde mit Natronlauge die Jodosobenzolsulfosäure erhalten (B. 28, 95).

Die durch Einwirkung von HJ-Säure auf die Nitrobenzolsulfchloride $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$ entstehenden, früher als *Sulfimidobenzole* $C_6H_4 \begin{matrix} <NH \\ SO_2 \end{matrix}$ aufgefassten Verbindungen, stellen *Nitrodiphenyldisulfide* $(C_6H_4.NO_2)_2S_2$ dar (B. 21, 1099). m-Nitrosobenzolsulfosäure (B. 25, 75).

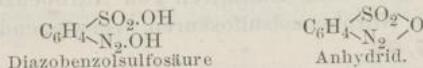
Amidobenzolsulfosäuren. Die drei Amidobenzolsulfosäuren entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Anilin bei 180° mit rauchender Schwefelsäure (8–10 pct. SO_3) wird hauptsächlich die p-Verbindung erhalten, die farbstofftechnisch wichtige Sulfanilsäure, die Gerhardt 1845 entdeckte. Die zweite Sulfogruppe tritt in o-Stellung unter Bildung von 1-Anilin-2,4-disulfosäure oder Disulfanilsäure; eine Trisulfosäure wird nicht gebildet (B. 23, 2143). Wie das *Glycocoll* (I, 147) und das *Taurin* (I, 300) können auch die Amidobenzolsulfosäuren als cyclische

Ammoniumsalze aufgefasst werden: $C_6H_4 \begin{matrix} SO_2O \\ \diagdown \\ NH_3 \end{matrix}$.

Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. *Orthosäure* krystallisiert entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die *Metasäure*, auch Metaanisäure genannt, ebenfalls für die Farbstofftechnik von Bedeutung, krystallisiert in feinen Nadeln, oder mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in verwitternden Prismen. Die *Sulfanilsäure* krystallisiert mit H_2O in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, sie löst sich in 112 Th. Wasser von 15° (B. 14, 1933). Bei der Oxydation mit MnO_2 und Schwefelsäure oder mit Chromsäure entsteht Chinon. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol.

Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (B. 17, 708), während die freien Säuren dazu nicht im Stande sind. Diese Thatsache befürwortet die Ammoniumsalzformel für die freien Säuren.

Diazobenzolsulfosäureanhydride, cyclische Diazide. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der Diazobenzolsulfosäuren:



Die wasserhaltigen Sulfosäuren sind nicht bekannt, sondern gehen sogleich in ihre Anhydride über. Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbinderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben, alle drei isomeren Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt sind. Sie zeigen die Reactionen der Diazosalze. Das Diazid der Sulfanilsäure, *p-Diazobenzolsulfosäure* bildet weisse, schwer lösliche Nadeln. Es liefert beim Erhitzen mit Alkohol *Benzolsulfosäure*; mit Wasser *p-Phenolsulfosäure*, mit Kaliumsulfid das Dikaliumsalz der *p-Thiophenolsulfosäure*.

Amidoazobenzolsulfosäuren. Die Diazide der Sulfanilsäure und der Metaanisäure dienen zur Darstellung sulfurirter Azofarbstoffe: Die erste Gruppe dieser grossen Farbstoffklasse wurde früher (S. 99) bereits besprochen, es sind die Amidoazoverbindungen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Führt man in die Amidoazoverbindungen Sulfogruppen ein, so wächst mit der Zahl der Sulfogruppen im Allgemeinen die Löslichkeit. Die Alkalisalze der Amidoazobenzolsulfosäuren bilden in Wasser lösliche Farbstoffe. Anderen Gruppen der Azofarbstoffe werden wir bei den Phenolen begegnen: *Oxyazoverbindungen*. Besonders wichtig sind die *Naphtalin-azoverbindungen* und die sog. *Benzidinfarbstoffe*, in denen der Diphenylrest enthalten ist.

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkürlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber meist nur mittelst Beizen seifenecht (S. 100).

Bildungsweisen. 1) Man sulfurirt Amidoazoverbindungen. 2) Man combinirt Diazide von Sulfosäuren mit Basen.

Bei der Sulfurirung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, das im Handel als „Säuregelb“ oder *Echtgelb* bezeichnet wird: $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NH}_2$ und $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_3[4']\text{NH}_2[3']\text{SO}_3\text{H}$ (B. 22, 847). Als Amidoverbin-

dun
tion
(vgl.

Diph
die f

N(CE
Natre
Helio
durch
wobe
B. 18
p-Am

NHO
und
dung
Sulfa

führt

azobe
und
(B. 18
schwe

dem

durch
Salzsä

wirkun
2) aus

3) aus
4) aus

beim F
An de
zu Sul
sulfosa
und A
Dioxy

kohlen

$2\text{H}_2\text{O}$.

dungen sind die Sulfosäuren selbst wieder der Diazotirung und Combination fähig, wodurch einige werthvolle Disazofarbstoffe erhalten wurden (vgl. *Biebricher Scharlach*.)

Durch Combination des Diazids der Sulfanilsäure mit Dimethylanilin, Diphenylamin, und des Diazids der Metanilsäure mit Diphenylamin wurden die folgenden Azofarbstoffe erhalten:

[4']-Dimethylamidoazobenzol-[4]-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 115° , goldgelbe Blättchen (B. 10, 528; 17, 1490). Ihr Natronsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin D*, *Orange III* und *Helianthin*. Dasselbe dient als empfindlicher Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei CO_2 , H_2S und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Ch. Z. 6, 1249; B. 18, 3290). Durch Reduction zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin (S. 81).

[4']-Phenylamido-azobenzol-[4]-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NHC}_6\text{H}_5$. Ihr Natronsalz erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange und führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin OO*, *Orange IV*. Verwendung in der Alkalimetrie s. B. 16, 1989. Durch Reduction zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Amidodiphenylamin (S. 81).

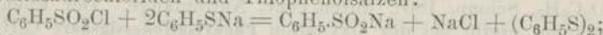
[4']-Phenylamido-azobenzol-[3]-sulfosäure entsteht aus Metanilsäure und führt den Namen *Metanilgelb*.

Phenylhydrazinsulfosäuren entstehen durch Reduction von Diazobenzolsulfosäuren mit Natriumsulfid oder Zinnchlorür (B. 22, R. 216) und durch directe Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylhydrazine (B. 18, 3172). Phenylhydrazin-p-sulfosäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}$ bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle und dient zur Darstellung von *Tartrazin* (I, 508),

dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt: $\text{CO}_2\text{Na} \cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$

Hydrazobenzol-m-disulfosäure $\text{SO}_3\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}_2\text{NH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{SO}_3\text{H}$ ist durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden und wird durch Salzsäure in Benzidindisulfosäure umgewandelt (B. 21, R. 323; 23, 1053).

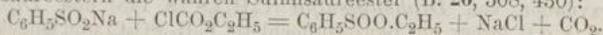
Sulfinsäuren (vgl. I, 154, 155). Bildungsweisen: 1) Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Sulfosäurechloride; 2) aus Sulfosäurechloriden und Thiophenolsalzen:



3) aus SO_2 und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 20, 195); 4) aus Sulfonen mit Natrium (B. 26, 2813).

Verhalten. Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäure und die sog. Disulfoxyde (S. 126). An der Luft und durch Oxydationsmittel, namentlich BaO_2 , werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thio-sulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite. Mit Chinon verbindet sich Benzolsulfosäure zu as-p-Dioxydiphenylsulfon $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 27, 3259).

Ihre Alkalisalze bilden mit Jodalkylen gemischte Sulfone, mit Chlorkohlensäureestern die wahren Sulfinsäureester (B. 26, 308, 430):



Benzolsulfinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$, Schmp. 83° . Zinksalz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$. Aethylester, sp. Gew. 1,141 (20°) zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzolthiosulfosäure entsteht aus Benzolsulfochlorid mit Schwefelalkalien und aus benzolsulfinsäuren Salzen mit Schwefel (B. 25, 1477).

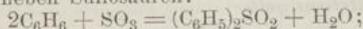
Disulfoxyde oder **Ester der Thiosulfosäuren**. Alkylester und Alkylenester der Benzolthiosulfosäure entstehen aus dem Kaliumsalz mit den entsprechenden Bromiden (B. 25, 1477).

Die Phenyläther werden erhalten 1) bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure, 2) beim Erhitzen von Sulfinsäuren mit Wasser auf 130°. Benzoldisulfoxyd $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SC_6H_5$, Schmp. 45°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht (B. 20, 2090).

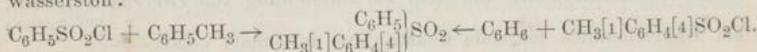
Sulfobenzolsulfid $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S$, Schmp. 133°, und **Sulfobenzoldisulfid** $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S_2$, Schmp. 76°, entstehen durch Einwirkung von Jod und von Chlor auf benzolthiosulfosaures Kalium (B. 24, 1141).

Diphenylsulfoxyd, **Thionylbenzol** $(C_6H_5)_2SO$, Schmp. 70°, aus SO_2 und $SOCl_2$, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 20, 195; 27, 2547). Durch MnO_4K wird es in Diphenylsulfon verwandelt.

Sulfone. Die Alkylaliphylsulfone sind isomer mit den Alkylsulfinsäureestern. Sie entstehen auch aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren und Alkylhaloïden. Die rein aromatischen Sulfone bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure auf Benzole neben Sulfosäuren:



2) durch Destillation der Sulfosäuren neben den Kohlenwasserstoffen; 3) durch Oxydation von Sulfiden; 4) aus Benzolen und Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit P_2O_5 ; 5) bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf ein Sulfosäurechlorid, gemengt mit einem Benzolkohlenwasserstoff:



Man erhält aus Benzolsulfosäurechlorid und Toluol, sowie aus p-Toluolsulfosäurechlorid und Benzol dasselbe Phenyl-p-tolylsulfon, wodurch die *Bindung der beiden Gruppen an Schwefel* und die *Sechswerthigkeit des Schwefels* erwiesen wird (B. 11, 2181).

Phenyläthylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$, Schmp. 42°, Sdep. über 300°, **Phenyläthylsulfonalkohol** $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, Syrup, aus Äthylendichlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium und aus Äthylendiphenyldisulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, Schmp. 180°, durch conc. Natronlauge. Der Phenylsulfonäthylalkohol ergibt bei der Oxydation **Phenylsulfonessigsäure** $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, Schmp. 112°, die durch Kalilauge in CO_2 und **Phenylmethylsulfon** $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$, Schmp. 88°, übergeht. Der Wasserstoff der CH_2 -Gruppe in den Estern der Phenylsulfonessigsäure ist wohl durch Natrium, aber nicht durch Alkyle ersetzbar (B. 22, 1447; 23, 1647).

Auch die α - und β -Phenylsulfonpropionsäure, Schmp. 115° und Schmp. 123° (B. 21, 89) und zahlreiche andere gemischte fettaromatische Sulfone verschiedenster Art sind dargestellt worden. Ebenso wurden die Phenylgruppen durch Tolygruppen ersetzt.

Diphenylsulfon, **Benzolsulfon**, **Sulfobenzid** $(C_6H_5)_2SO_2$, Schmp. 128°, Sdep. 276°, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von **Diphenylsulfid** $(C_6H_5)_2S$ (S. 145) und **Diphenylsulfoxyd** (s. o.); ferner aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl$ und Quecksilberdiphenyl, sowie aus Benzol und Benzolsulfochlorid oder Sulfurylchlorid mit Aluminiumchlorid (B. 26, 2940). Man gewinnt es durch Einwirkung von rau-

chender Schwefelsäure oder von SO_3 auf Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrom zerfällt es in Chlorbenzol und Benzolsulfchlorid. Mit Schwefel oder Selen liefert das Diphenylsulfid: *Diphenylsulfid* und *Diphenylselenid* (B. 27, 1761). Durch Einwirkung von Natrium geht es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl über (B. 26, 2813).

7. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrestes durch Hydroxyl ab. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, wie bei den Alkoholen, ein-, zwei- und mehrwerthige Phenole. Man hat die sechs Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxylgruppen vertreten können.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird verstärkt durch den Eintritt negativer Gruppen (s. Pikrinsäure S. 138). Im Gegensatz zu den Phenolen nähern sich die mit ihnen isomeren aromatischen Alkohole, bei denen Wasserstoff der aliphatischen Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist, in ihrem Verhalten den aliphatischen Alkoholen.

Von den Phenolen sind verschiedene Vertreter im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren im Harn von Säugethieren. Im Säugethierorganismus werden manche aromatische Verbindungen zu Phenolen oxydirt: Benzol zu Phenol, Brombenzol zu Bromphenol, Anilin zu Amidophenol, Phenol zu Hydrochinon. Auch bei der Fäulniss von Eiweiss ist das Auftreten von Phenolen festgestellt worden.

Ferner treten Phenole bei der trockenen Destillation von Holz, besonders Buchenholz, Torf, Braunkohlen (B. 26, R. 151) und Steinkohlen auf.

Dem Theer entzieht man die Phenole durch Schütteln mit Alkalilauge, in der sie sich auflösen. Aus der Lösung werden die Phenole mit Säuren abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

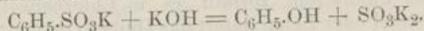
Einwerthige Phenole.

Ausser den vorher in der allgemeinen Einleitung erwähnten Bildungsweisen der Phenole sind die folgenden bemerkenswerth:

1) Zersetzung der Diazoverbindungen, namentlich der Sulfate, durch Kochen mit Wasser (S. 90).

2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat,

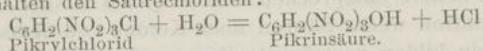
eine Reaction, die 1867 Kekulé, Würtz und Dusart unabhängig voneinander auffanden:



Sie dient, um in der Technik Phenole aus Sulfosäuren zu bereiten und wird in eisernen Kesseln ausgeführt. Im Laboratorium schmilzt man in einer Silber- oder Nickelschale, löst die Schmelze, übersättigt die Lösung mit Säure und schüttelt das Phenol mit Aether aus.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole. Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresolsulfosäure Kresol.

3) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalilaugen; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien ersetzt und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind (S. 52), sie nähern sich dann im Verhalten den Säurechloriden:



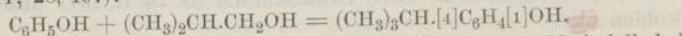
4) Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässrigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und Paranitranilin $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{NH}_2$ (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (S. 51).

5) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladiumwasserstoff und Wasser, Anorg. Ch. 8. Aufl. S. 112), ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (B. 14, 1144). Durch Uebertragung von Sauerstoff auf Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

6) Durch Abbau aus den Phenolcarbonsäuren, durch trockne Destillation ihrer Salze mit Kalk.

7) Aus aliphatischen Ketonen, Phenol und rauchender Salzsäure entstehen zweiatomige Phenole, z. B. aus Aceton und Phenol: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, das beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und Isopropylphenol giebt (B. 25, R. 334).

Durch Aufbau, indem man 8) durch Erhitzen der Phenole mit Fettalkoholen und Chlorzink auf 200° am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt (B. 14, 1842; 17, 669; 27, 1614; 28, 407):



Zugleich entstehen hierbei Alkyläther der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Phenylmethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CH}_3$. Aehnlich wie ZnCl_2 wirken condensirend auch MgCl_2 (B. 16, 792) und primäre Alkalisulfate (B. 16, 2541).

9) Phenole addiren unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Isoamylen, und geben Alkylphenole (B. 25, 2649).

Verhalten. I. Ersatz der Wasserstoffatome. 1) Der an die Säuren erinnernde Charakter der Phenole äussert sich in der Leichtigkeit, mit der sie Salze bilden, namentlich mit Alkalien. 2) Auch durch Alkoholradicale und 3) durch Säureradiale wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht ersetzt. 4) Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatischen

Wasserstoffatoms erleichtert die Substitution anderer Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe.

5) Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Phenole zu Azo- und Diazofarbstoffen: Oxyazoverbindungen (S. 143).

6) Farbreactionen der Phenole: Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 pct.) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblau Färbung (Reaction von Liebermann) (B. 17, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur noch nicht sichergestellt ist und welche als Dichroïne bezeichnet worden sind (B. 21, 249). Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von SO_4H_2 auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole verschieden gefärbt. Durch Quecksilbernitrat, das etwas salpetrige Säure enthält, werden die meisten Phenolverbindungen roth gefärbt (Reaction von Plugge) (B. 23, R. 202).

Ersatz der Hydroxylgruppe. 7) Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. 8) Phosphorpentachlorid ersetzt den Sauerstoff der einfachen Phenole nicht leicht durch Chlor. Vom Phenol ist die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_4$ bekannt (S. 134).

Leichter wirkt Phosphorpentachlorid auf die Nitrophenole ein unter Bildung von Nitrochlorbenzolen. 9) Schwefelphosphor führt die Phenole in Thiophenole über. 10a) Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird die OH Gruppe durch die NH_2 Gruppe ersetzt, es entsteht Anilin (S. 56). 10b) Aus den Alkyläthern der Nitrophenole entstehen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls Amidverbindungen, wie in den Säureestern die OR' Gruppe durch die NH_2 Gruppe ersetzt wird.

11) Die Oxydation der Alkylreste homologer Phenole siehe bei diesen S. 130.

Kernsynthesen. 1) Ueber Ersatz der aromatischen Wasserstoffatome der Phenole durch Alkylgruppen vgl. Bildungsweisen 8) und 9) S. 128.

2) Die Alkalisalze der Phenole gehen mit CO_2 bei hoher Temperatur in die Alkalisalze von Oxyssäuren, Phenolcarbonsäuren über (vgl. Salicylsäure).

3) Mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und Aetznatron bilden die Phenole ebenfalls Phenolcarbonsäuren. 4) Mit Chloroform (I, 231) und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde (s. Salicylaldehyd).

5) Mit Formaldehyd condensiren sie sich zu Phenolalkoholen s. Saligenin. 6) Beim Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure (I, 474) und Schwefelsäure entstehen *Cumarine* (s. d.). 7) Mit Benzotrichlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CCl}_3$ geben die Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und sich vom Triphenylmethan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ableiten (s. d.). Mit Phtalsäure- und o-Sulfobenzoësäureanhydrid verbinden sich die Phenole zu den sog. *Phtaleinen*.

Spaltung des Benzolkerns der Phenole (S. 27, 28).

1) Durch Oxydation von Phenol (s. d.). 2) Durch Behandlung der Phenole mit Chlor und Spaltung der Chloradditionsproducte mit Alkalien.

Benzophenol, Phenol, Carbonsäure $C_6H_5.OH$, Schmp. 43° , Sdep. 183° ; sp. Gew. 1,084 (0°). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den drei Oxybenzoesäuren u. a. m. nach den angegebenen Methoden. Fertigt gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich an der Luft röthlich färbt (B. 27, R. 790). Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von 20° , sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Eisenoxydsalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen [2,4,6]-Tribromphenol.

Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole $C_{12}H_{10}(OH)_2$, Derivate des Diphenyls (s. d.). Durch Destillation über Bleioxyd geht es in *Diphenylenoxyd* über. Durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Ameisensäure und wasserentziehenden Mitteln entsteht *Aurin* (s. d.).

Durch Oxydation mit MnO_4K wird Phenol in inactive oder Meso-weinsäure (I, 507) umgewandelt. Durch Chlor wird das Phenol schliesslich in Ketochloride übergeführt, die sich vom Di- und vom Tetrahydrobenzol ableiten (B. 27, 537). Chlor und Natronlauge wandeln Phenol in Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure (S. 10) um. Die wichtigsten Reactionen des Phenols sind oben bereits erwähnt.

Geschichte. Das Phenol wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlensäure oder Carbonsäure benannt. 1841 gab Laurent, der die Carbonsäure zuerst rein gewann, ihr die Namen *hydrate de phényle* oder *acide phénique*, von *phalereu* leuchten, vielleicht weil sie in dem bei der Leuchtgasgewinnung entstehenden Theer vorkommt. Gerhardt führte den Namen Phenol ein, um sie durch denselben als Alkohol zu kennzeichnen.

Phenolate. Phenolkalium C_6H_5OK und Phenolnatrium werden durch Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge, Abdampfen der Lösung und scharfes Trocknen des Rückstandes erhalten. Beide Phenolate sind in Wasser leicht löslich (B. 26, R. 150). Durch CO_2 wird aus ihnen Phenol ausgeschieden, welches demnach nicht in kohlen-sauren Alkalien löslich ist.

Phenolcalcium $(C_6H_5O)_2Ca$. **Phenolquecksilber** $(C_6H_5O)_2Hg$.

Homologe Phenole.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH Gruppe verhindert die Oxydation der Alkylgruppe durch Chromsäure*. Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch Säureradicale (in den Phenoläthern und Phenolestern) ersetzt

ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Aethersäuren oder Estersäuren statt.

Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester (S. 134) unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (B. 19, 3304), während die freien Phenole durch Chamäleon vollständig zerstört werden (vgl. Oxydation von Phenol S. 130).

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die der Sulfogruppe beeinflusst. Im Allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation der Alkyle in der Orthostellung durch saure Oxydationsmittel*, während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel, wie MnO_2K , gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (A. 220, 16).

Die Methylgruppen der Methylphenole, wie der Kresole und Xylenole, werden durch Schmelzen mit Alkalioxyhydraten in Carboxylgruppen verwandelt, es entstehen so Oxybenzoësäuren, Oxytoluylsäuren, Oxyphthal-säuren n. a. m. (vgl. das ähnliche Verhalten der homologen *Pyrröle* und *Indole*).

Andere Umwandlungsreactionen S. 129. Gekennzeichnet sind die flüssigen homologen Phenole besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoyl-ester, die daher bei verschiedenen Gliedern angegeben sind.

Kresole, Oxytoluole $CH_3C_6H_4OH$. Die drei Isomeren kommen im Steinkohlentheer und im Buchenholztheer vor. Man erhält sie aus den Toluïdinen nach Bildungsweise 1) und aus den Toluolsulfosäuren nach Bildungsweise 2) (S. 127). Sie riechen ähnlich, aber unangenehmer als Phenol, sind weniger giftig als dieses und üben ebenfalls desinficirende Wirkungen aus. Durch Zinkstaub werden sie in der Hitze in Toluol, durch CO_2 und Na in Kresotinsäuren verwandelt. Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat und gegen andere Oxydationsmittel siehe oben. Das o-Kresol entsteht auch aus Carvacrol (S. 132), das m-Kresol aus Thymol (S. 132).

o-Kresol, [1,2]-Oxytoluol,	Schmp. 31°, Sdep. 188°.
m-Kresol, [1,3]-Oxytoluol,	" 40, " 201°.
p-Kresol, [1,4]-Oxytoluol,	" 36°, " 198°.

o-Kresol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Rohkresole dienen als Desinfectionsmittel: *Creolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Alkalien; *Cresolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Harzseifen; *Lysol*, eine Lösung von Rohkresol in Oelseife. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. B. 14, 687.

2. **Phenole** C_8H_9OH , die Oxydimethylbenzole und die Oxyaethylbenzole.

Xylenole $(CH_3)_2C_6H_3OH$, die 6 möglichen Isomere sind bekannt.

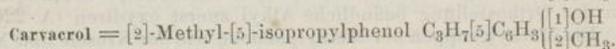
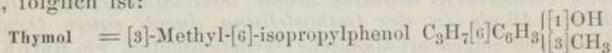
Aethylphenole $C_2H_5C_6H_4OH$, aus den Aethylbenzolsulfosäuren (B. 27, R. 189).

o-Aethylphenol, flüssig,	Sdep. 203°, Benzoylverb. Schmp. 39°.
m-Aethylphenol,	" 214°, " " 52°.
p-Aethylphenol, Schmp. 45°,	" 215°, " " 59°.

3. **Phenole** $C_9H_{11}OH$. **Mesitol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, Schmp. 68°, Sdep. 220°, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensulfosäure. [1]OH[2,4,5]-**Pseudocumenol** $(CH_3)_3C_6H_2OH$, Schmp. 73°, Sdep. 232°, aus Pseudocumenolsulfosäure

(B. 17, 2976). m-n-Propylphenol, Schmp. 26⁰, Sdep. 228⁰, aus Isosafrol (B. 23, 1162). p-n-Propylphenol, Sdep. 232⁰. p-Isopropylphenol, Schmp. 61⁰, Sdep. 229⁰.

4. Phenole C₁₀H₁₃.OH. Zu diesen Phenolen gehören zwei in verschiedenen Pflanzenölen vorkommende Verbindungen, das Thymol und das Carvacrol, zwei der 20 möglichen isomeren Methylpropylphenole; beide sind Abkömmlinge des gewöhnlichen p-Cymols (S. 40), enthalten also die Isopropylgruppe. Thymol zerfällt mit P₂O₅ erhitzt in Propylen und m-Kresol, Carvacrol in Propylen und o-Kresol, folglich ist:



Thymol, Schmp. 44⁰, Sdep. 230⁰, krystallisiert in grossen farblosen Tafeln. Es findet sich zugleich mit Cymol (C₁₀H₁₄) und Thymenthen (C₁₀H₁₆) im Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd (s. d.) erhalten worden. Es besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dient als Antisepticum.

Beim Destilliren mit P₂S₅ entsteht aus ihm gew. Cymol. Durch Oxydation geht es in Thymochinon (S. 158) über. Jod und Alkalilauge führen das Thymol in Dijododithymol, ein Diphenylderivat, über, das als Ersatz für Jodoform unter den Namen *Aristol* und *Annidalin* Anwendung findet, vgl.: Die Arzneimittel der organischen Chemie von Thoms.

Carvacrol, Cymophenol, Schmp. 0⁰, Sdep. 236⁰, isomer mit Thymol, findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja-arten, wie im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), ferner in *Briganum hirtum* und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und in einigen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol (s. d.), einem Dihydrocymolabkömmling, beim Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure (B. 19, 12). Auch durch Erhitzen von *Campher* mit Jod (1/5 Th.) am Rückflusskühler wird Carvacrol erhalten. Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure (B. 11, 1060).

Beim Destilliren mit P₂S₅ entstehen aus Carvacrol Cymol und Thiocymol, *Cymothiophenol* C₁₀H₁₃.SH, das bei 235⁰ siedet.

s-Carvacrol (CH₃)₃CH(CH₃)₂CH[5]C₆H₃[1]OH, Schmp. 54⁰, Sdep. 241⁰ (B. 27, 2347).

p-Tertiärbutylphenol (CH₃)₃C[4]C₆H₄[1]OH, Schmp. 98⁰, Sdep. 237⁰, aus Isobutylalkohol, Phenol und Chlorzink (B. 24, 2974).

p-Tertiäramylphenol (CH₃)₃C(C₂H₅)C[4]C₆H₄[1]OH, Schmp. 93⁰, Sdep. 266⁰, entsteht aus Isoamylalkohol oder Tertiäramylalkohol mit ZnCl₂, aus Isoamylen, Phenol, Eisessig und Schwefelsäure (B. 28, 407).

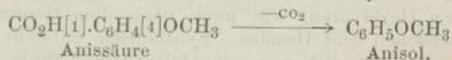
- Diäthylphenole (B. 22, 317).
 Tetramethylphenole (B. 15, 1854; 17, 1916; 18, 2843; 21, 645, 907).
 Pentamethylphenol, Schmp. 125°, Sdep. 267° (B. 18, 1826).

Derivate der einsäurigen Phenole.

Das Verhalten der Phenole wird am Beispiel des Phenols selbst besprochen, von dem bei seiner leichten Zugänglichkeit mehr Abkömmlinge dargestellt sind als von den Homologen. Nur wenn die Abkömmlinge eines Homologen theoretisch oder praktisch wichtig geworden sind, werden sie im Anschluss an die entsprechenden Phenolabkömmlinge erwähnt.

Alkoholäther des Phenols. 1) Wie die Aether der aliphatischen Alkohole (I, 137), so entstehen die Phenoläther durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Phenolate. Man erhitzt das Phenol mit Kalilauge und Jodalkyl, oder leitet Methylchlorid auf Phenolnatrium bei 200° (B. 16, 2513).

Ferner entstehen sie: 2) aus Alkaliphenolaten mit alkylschwefelsauren Salzen in wässriger oder alkoholischer Lösung (B. 19, R. 139). 3) Aus Benzolsulfosäurealkylestern beim Erhitzen mit Phenolen (B. 27, R. 955). 4) Durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkoholen neben Kohlenwasserstoffen (B. 25, 1973) (S. 89). 5) Durch Erhitzen der Phenoläther von Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt:



Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholäther nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure werden sie in ihre Generatoren gespalten:



Auch durch Al_2Cl_6 werden sie verlegt (B. 25, 3531). Gegen Cl, Br, J, NO_3H und SO_4H_2 verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

Anisol, Phenolmethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, Sdep. 152°, spec. Gew. 0,991 (15°). Bildung aus Anissäure oder p-Methoxybenzoesäure (s. d.); durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

Phenetol, Phenoläthyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, Sdep. 172°, spec. Gew. 0,9822 (0°). Isoamyläther, Sdep. 225°.

Bromäthylphenyläther $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, Schmp. 39° (J. pr. Ch. [2] 24, 242).

Phenoläthylenäther, Äthylenglycolphenyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, Schmp. 95°. Phenylglycerinäther (B. 24, 2146).

Phenoxalkylamine (I, 305). **Phenoxyäthylamin** $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, Sdep. 228° (B. 24, 189). **γ-Phenoxypropylamin** $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, Sdep. 241° (B. 24, 2637). **[δ-Aminobutylphenyläther]** $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$, Sdep. 255° (B. 24, 3232).

Phenoläther. Phenyläther, Diphenyloxyd ($C_6H_5)_2O$, Schmp. 28° , Sdep. 252° , entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylester) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol (B. 25, 1973); ferner beim Erhitzen von Phenol mit $ZnCl_2$ auf 350° oder besser mit $AlCl_3$ (B. 14, 189). Er kristallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig. Durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure wird er nicht reducirt.

Säureester des Phenols. Die Säureester entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und $POCl_3$.

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

Ester anorganischer Säuren. Sulfonsäurephenylester ist im freiem Zustand nicht bekannt, sein Natriumsalz $NaSO_2OC_6H_5$ entsteht bei der Einwirkung von SO_2 auf Phenolnatrium. Mit CH_3I entsteht daraus Methylsulfonsäurephenylester $CH_3SO_2OC_6H_5$, mit Jodoform ein rothbrauner Farbstoff Rubbadin $C_{44}H_{32}S_4O_8$ (B. 25, 1875).

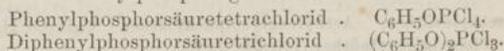
Phenylschwefelsäure $C_6H_5.O.SO_3H$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch conc. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz $C_6H_5.O.SO_3K$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch nach dem Genuße von Phenol im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kalium in wässriger Lösung (Baumann, B. 9, 1715). Die Phenylschwefelsäuren sind in wässriger und alkalischer Lösung sehr beständig, beim Erwärmen mit Mineralsäuren werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von phenylschwefelsaurem Kalium im Rohr geht es glatt in p-phenolsulfosaures Kalium über.

Phenylester der Phosphorsäuren. Durch Einwirkung von PCl_3 und $POCl_3$ entstehen (A. 239, 310; 253, 120):

Phenylphosphorigsäurechlorid .	$C_6H_5O.PCl_2$,	Sdep. 90° (11 mm)
Diphenylphosphorigsäurechlorid	$(C_6H_5O)_2PCl$,	" 172° (11 mm)
Triphenylphosphit	$(C_6H_5O)_3P$,	" 220° (11 mm)
Phenylphosphorsäurechlorid . .	$(C_6H_5O)POCl_2$,	" 121° (11 mm)
Diphenylphosphorsäurechlorid .	$(C_6H_5O)_2POCl$,	" 195° (14 mm)
Triphenylphosphat, Schmp. 45° ,	$(C_6H_5O)_3PO$,	" 245° (11 mm)

(B. 18, 1700).

Die beiden Phenylphosphorigsäurechloride addiren Chlor:



Phenylsilicate (B. 18, 1679).

Phenylester von Monocarbonsäuren. Phenylformiat (J. pr. Ch. [2] 31, 467). Orthoameisensäurephenylester $CH(OC_6H_5)_2$. Schmp. 76° , Sdep. 265° (50 mm), aus Phenolkalium und Chloroform (B. 18, 2656).

Phenylacetat $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$, Sdep. 195⁰ (B. 18, 1716). Orthoessigsäurephenylester $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 98⁰ (B. 24, 3678).

Phenoxylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 96⁰, isomer mit Mandelsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, aus Monochloressigsäure und Phenolkalium bei 150⁰, stark antiseptisch (B. 19, 1296; 27, 2795). Diphenoxylessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCO}_2\text{H}$, Schmp. 91⁰ (B. 27, 2796).

Homologe Phenoxyfettsäuren (J. pr. Ch. [2] 21, 152; B. 24, 2640, 3231; 25, 418, 3043; 26, 2571).

Phenylcarbonate. Die freie Phenylkohlenensäure ist nicht bekannt, wohl aber das Phenylnatriumcarbonat $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}_2\text{Na}$, das bei der Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium, namentlich unter Druck entsteht; ein weisses Pulver, das durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf 120–130⁰ setzt es sich glatt in *Natriumsalicylat* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ um, ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (S. 134). Mit Phenolnatrium auf 190⁰ erhitzt bildet phenylkohlenensaures Natrium *Dinatriumsalicylat* (s. d.) und Phenol.

Phenylcarbonat, Kohlensäurephenylester $\text{CO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 78⁰, entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen COCl_2 auf 150⁰, leichter durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung (J. pr. Ch. 27, 139; B. 17, 287). Er krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf 200⁰ bildet er *salicylsaures* Natron (s. d.). Beim Erhitzen mit NH_3 bildet er Harnstoff (B. 23, 694).

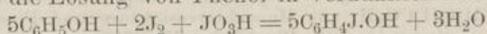
Gemischte Carbonate von Phenyl mit Alkylen, wie Phenyläthylcarbonat $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$, entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole. Diphenylthiokohlensäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCSOC}_6\text{H}_5$ (B. 27, 3410). Carbaminsäurephenylester $\text{NH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$, Schmp. 141⁰ (A. 244, 43). Phenylcarbaminsäurephenylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 124⁰, aus Carbanil (S. 74) und Phenol (B. 18, 875; 27, 1370). Phenylimidokohlensäurephenylester $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 136⁰, aus Isocyanphenylchlorid (S. 75) und Natriumphenolat (B. 28, 977). Allophansäurephenylester $\text{NH}_2\text{CONHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, krystallisiert, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol.

Phenylester von Dicarbonsäuren. Oxalsäurephenylester $(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$, schmilzt bei 130⁰ unter Zersetzung (J. pr. Ch. [2] 25, 282). Oxalsäureäthylphenylester $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$, Sdep. 236⁰, aus Aethylloxalsäurechlorid (I, 427). Bernsteinsäurephenylester, Schmp. 118⁰, Sdep. 330⁰. Fumarsäurephenylester, Schmp. 161⁰, zerfällt beim langsamen Destillieren in CO_2 , Zimmtsäurephenylester (s. d.) und in Stilben (s. d.) (B. 18, 1948). Phenoxyacetessigester $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aus Phenolnatrium und Chloracetessigester (I, 372), dickes Oel, das sich mit SO_4H_2 zu *Methylcumarilsäureester* (s. d.) condensiert.

Substitutionsproducte der Phenole.

Halogenphenole. Bildungsweisen. 1) Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösung [10H,2,4,6]-Tribromphenol. Chlor und Brom treten in Ortho- und in Parastellung, es entstehen zunächst die [1,2]- und [1,4]-Mono-, dann die [1,2,4]-Di- und schliesslich die [1,2,4,6]-Trisubstitutionsproducte. Bei 150–180⁰ entstehen durch Chlor oder durch

Bromdampf reichliche Mengen o-Chlor- und o-Bromphenol (B. 27, R. 957). Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:



oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd. Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

2) Aus den substituirten Anilinen, durch Ersatz der Gruppe NH_2 mittelst der Diazverbindungen durch Hydroxyl; diese Reaction führt zu den reinen Monohalogenphenolen. 3) Aus den Nitrophenolen durch Ersatz der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene. 4) Durch Destillation der substituirten Oxy Säuren mit Kalk oder Baryt.

Verhalten. 1) Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. 2) Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 128). Es entstehen aber bei dieser Reaction, besonders bei hoher Schmelztemperatur, häufig nicht die entsprechenden Isomeren, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Bromphenole Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Constitutionsbeweisen unbrauchbar.

3) Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Monohalogenphenole. Besonders die Monochlorphenole zeichnen sich durch einen unangenehmen, lange anhaltenden Geruch aus. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Brom- und Jodphenole, die bei niedrigerer Temperatur als die Chlorphenole angegriffen werden, die entsprechenden Dioxybenzole. Je höher die Temperatur der Schmelze bei den o- und p-Verbindungen steigt, um so mehr Resorcin oder m-Dioxybenzol wird erhalten, die drei isomeren Monochlorphenole liefern Resorcin:

	Ortho-		Meta-		Para-	
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.
Chlorphenol	7°	176°	28°	212°	41°	217°
Bromphenol flüssig	195°	—	32°	236°	66°	238°
Jodphenol	43°	—	40°	—	94°	—

(B. 20, 3019).

Polyhalogenphenole. Bei der unmittelbaren Substitution entstehen besonders leicht die [2,4]-Di- und [2,4,6]-Trihalogenphenole:

	Schmp.		Sdep.	
[2,4]-Dichlorphenol	43°	210°	[2,4,6]-Trichlorphenol	68° 244°
[2,4]-Dibromphenol	40°	—	[2,4,6]-Tribromphenol	92° —
[2,4]-Dijodphenol	72°	—	[2,4,6]-Trijodphenol	156° —

Aus verschiedenen Chlorphenolen wurden mit PCl_5 gechlorte Benzole, aus Bromphenolen mit PBr_5 gebromte Benzole erhalten:

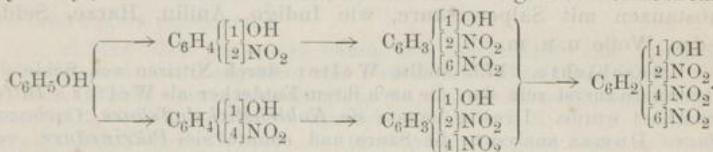
	Schmp.		Schmp.
[2,3,4,6]-Tetrachlorph.	65° (B. 27, 549).	Pentachlorph.	186° (B. 28, R. 150).
[2,3,4,6]-Tetrabromph.	120° (A. 137, 209).	Pentabromph.	225°.

Tri-, Tetra- und Pentachlor- und -bromphenole addiren Chlor und Brom, indem sie in gechlorte und gebromte Oxodi- und Oxotetrahydrobenzole übergehen.

Nitrophenole.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlen saure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ reagirt leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (S. 52). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Die Nitrogruppen ersetzen die o- und p-Wasserstoffatome zum Hydroxyl, sie treten zu einander in Metastellung nach dem Schema:



Mononitrophenole $NO_2.C_6H_4.OH$. Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen also o- und p-Mononitrophenol, in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung, bei -67° unter Anwendung des elektrischen Funkens fünfmal mehr p-Verbindung als bei -40° (B. 26, R. 362). Man trennt die o- von der p-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem die p-Verbindung nicht flüchtig ist. Auch durch Stickstoffdioxyd wird Phenol bei Gegenwart von SO_4H_2 nitrirt (B. 24, R. 722).

o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf 120° , während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (S. 52). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 79). m-Nitrophenol ist aus m-Nitranilin, aus gew. Dinitrobenzol, durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden.

o-Nitrophenol, Schmp. 45° , Sdep. 214° , Methylester, Schmp. $+9^\circ$, Sdep. 265° .
 m-Nitrophenol, " 96° , " — Methylester, " 38° , " 254° .
 p-Nitrophenol, " 114° , " — Methylester, " 48° , " 260° .

o- und m-Nitrophenol bilden gelbe Krystalle, das letztere ist in Wasser ziemlich löslich. Die o-Verbindung riecht eigenthümlich und schmeckt süßlich, ihr Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Das p-Nitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, sein Kaliumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ in goldgelben Nadeln. Durch Bromiren geht es in $[1OH,4,2,6]$ -Dibrom-p-nitrophenol, Schmp. 141° (vgl. *Dibromchinonchlorimid*) über. Mit PCl_5 geben o- und p-Nitrophenol: o- und p-Chlornitrobenzol (S. 51).

Dinitrophenole $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$. α - oder [1OH,2,4]-Dinitrophenol, Schmp. 114⁰, und β - oder [1OH,2,6]-Dinitrophenol, Schmp. 64⁰, entstehen beim Nitriren von Phenol und von o-Nitrophenol, die α -Verbindung auch aus p-Nitrophenol und aus m-Dinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium. Der α -Methylester, Schmp. 86⁰, wird mit Ammoniak beim Erhitzen in [1NH₂,2,4]-Dinitranilin umgewandelt (vgl. Pikrinsäure). Durch Nitriren von [1,3]-Nitrophenol entstehen drei isomere Dinitrophenole, welche bei 104⁰, 134⁰ und 141⁰ schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie *Trinitroresorcine* (S. 149).

Trinitrophenole. Pikrinsäure $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$, Schmp. 122⁰, entsteht durch Nitrierung von Phenol, von [1,2]- und [1,4]-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von sym-Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium, sie ist daher (1OH,2,4,6)-Trinitrophenol. Sie entsteht ferner bei der Behandlung vieler organischer Substanzen mit Salpetersäure, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle u. a. m.

Geschichte. 1799 stellte Welter durch Nitriren von Seide die Pikrinsäure zuerst rein dar, die nach ihrem Entdecker als *Welter's Bitter* bezeichnet wurde. Liebig nannte sie *Kohlenstickstoffsäure*, *Carbazotsäure*. Dumas analysirte die Säure und nannte sie *Pikrinsäure*, von *πικρός* bitter. Laurent erkannte 1842 in der Pikrinsäure einen Phenolabkömmling.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sie färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön grünstichig gelb. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Verhalten. Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen, die zur Kennzeichnung und zur Trennung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Pikrinsäure entsteht **Pikrylchlorid** (S. 52). Kocht man eine Lösung von Baryumpikrat mit Baryhydrat, so entsteht Blausäure. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das **pikrocyamin-** oder **isopurpursäure Kalium** $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{K}$, braune Blättchen mit grünem Goldglanz, das früher als *Gréat soluble* in den Handel kam, aber nicht mehr verwendet wird. Die freie Säure ist nicht bekannt.

Salze und Aether: Das **Kaliumsalz** $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$ krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von 15⁰ lösen. Das **Natriumsalz** löst sich in 10 Th. Wasser von 15⁰ und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das **Ammoniumsalz** bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen, oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

Methylaether, Schmp. 65⁰, entsteht durch Nitriren von Anisol. **Aethylaether**, Schmp. 78⁰.

β -Trinitrophenol, Schmp. 96⁰, γ -Trinitrophenol, Schmp. 117⁰, sind beim Nitriren der aus m-Nitrophenol erhaltenen Dinitrophenole gewonnen worden.

Nitrokresole. Aus o- und p-Kresol werden Dinitroabkömmlinge leicht erhalten (B. 15, 1864; 17, 270), von denen das [2,6]-Dinitro-p-kresol,

Schmp. 84^o, in Form seines Natriumsalzes als *Victoriaorange* oder *Safran-surrogat* als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde. Er wird nur noch wenig verwendet. Beim Nitriren von m-Kresol entsteht ein *Trinitrokresol* $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)\text{OH}$, Schmp. 106^o, das auch aus Nitrococussäure (s. d.) sich bildet.

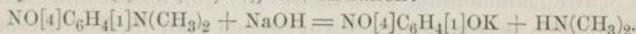
Halogennitrophenole. Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrierung der Halogenphenole sind zahlreiche Halogennitrophenole erhalten worden.

Nitrosoverbindungen der Phenole.

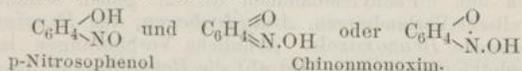
Die sog. Nitrosophenole entstehen: 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole (Baeyer, B. 7, 964), wobei die einwerthigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwerthigen Metadioxybenzolen, wie Resorcin, Dinitrosoverbindungen entstehen:

a) Man lässt salpetrige Säure, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, auf Phenole einwirken (B. 7, 967; 8, 614). b) Durch Nitrite von Schwermetallen, die von den Phenolen selbst zerlegt werden (B. 16, 3080). c) Durch Nitrosylschwefelsäure $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\text{NO}$ und Phenole (A. 188, 353; B. 21, 429). d) Durch Amylnitrit und Natriumphenolate (B. 17, 803).

2) Durch Kochen von p-Nitrosoalkylanilinen, wie Nitrosodimethylanilin (I, 163; II, 80), mit Alkalien:



3) Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (B. 17, 2061). Die letztere Bildungsweise spricht dafür, dass die Nitrosophenole Chinonmonoxime sind (Goldschmidt, B. 17, 801). Es kommen demnach für das p-Nitrosophenol oder Chinonmonoxim drei Constitutionsformeln in Betracht:



p-Nitrosophenol, Chinonmonoxim krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei 110–120^o. Das Natriumsalz krystallisirt mit 2H₂O in rothen Nadeln.

Die Bildungsweisen des Nitrosophenols aus Phenol mit salpetriger Säure und aus Nitroso-dialkylanilinen sprechen für die Nitrosoformel der Nitrosophenole, ebenso die Oxydation zu p-Nitrophenol mit Salpetersäure oder durch Ferrideyankalium in alkalischer Lösung.

Für die Chinonoximformel spricht die Bildung aus Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und die Umwandlung in Chinondioxim, die Bil-

ding von Unterchlorigsäure-estern, wie $C_6H_4(O)NOCl$, bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Nitrosophenol (B. 19, 280). Ferner das Verhalten der verwandten Nitrosonaphtole (s. d.) gegen Hydroxylamin und ihrer Aether beim Reduciren, die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Naphtochinon, endlich der schwach basische Charakter der Nitrosophenole (B. 18, 3198).

Mit beiden Formeln ist die Reduction zu p-Amidophenol vereinbar.

Die Nitrosophenole lassen sich in Nitrosoaniline (S. 79) umwandeln. Durch Salzsäure wird Nitrosophenol in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht p-Diazophenol:



In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 143). Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (S. 129).

Das Chinondioxim wird im Anschluss an das Chinon besprochen (S. 161).

Nitroso-o-kresol, Schmp. 134^o, aus o-Kresol (S. 131) und aus Tolu-chinon (S. 158) (B. 21, 729). Nitrosothymol, Schmp. 160^o (B. 17, 2061).

Amidophenole.

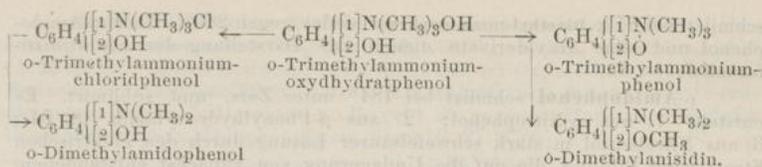
Die Amidophenole entstehen durch Reduction der Nitrophenole, Amidphenolabkömmlinge durch Reduction der entsprechenden Nitrophenolabkömmlinge. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine theilweise, durch Zinn und Salzsäure eine Reduction sämtlicher Nitrogruppen statt (S. 55). Besondere Bildungsweisen s. m- und p-Amidophenol.

Verhalten. Die freien Amidophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden keine Alkalisalze, sondern vereinigen sich mit Säuren zu Salzen.

Aehnlich den o-Phenylendiaminen (S. 82) geben o-Amidophenole leicht heterocyclische Verbindungen, *Anhydrobasen*, den *Benzimidazolen* (s. d.) entsprechende *Benzoxazole*. Aehnliche Verbindungen leiten sich von den o-Amidothiophenolen (S. 145) ab: die *Benzothiazole* (s. d.).

o-Amidophenol $NH_2[2]C_6H_4[1]OH$, Schmp. 170^o, ist in Wasser schwer löslich. o-Anisidin $NH_2[2]C_6H_4[1]OCH_3$, Sdep. 218^o. Oxaethyl-o-amidophenol $HOCH_2CH_2[2]C_6H_4[1]OH$, Sdep. 290—310^o.

Methylierung der Amidogruppe des o-Amidophenols (B. 23, 246). Behandelt man o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und Alkalilauge, und nach Beendigung der Methylierung mit Jodwasserstoff, so wird das Jodid einer Ammoniumbase und daraus mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumoxydhydrat selbst erhalten. Bei 105^o verliert das Oxydhydrat Wasser und geht in eine dem Betaïn (I, 351) ähnliche cyclische Ammoniumverbindung über: das o-Trimethylammoniumphenol, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in o-Dimethylanisidin umlagert. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase zerfällt bei der Destillation in Chlormethyl und o-Dimethylamidophenol, Schmp. 45^o.

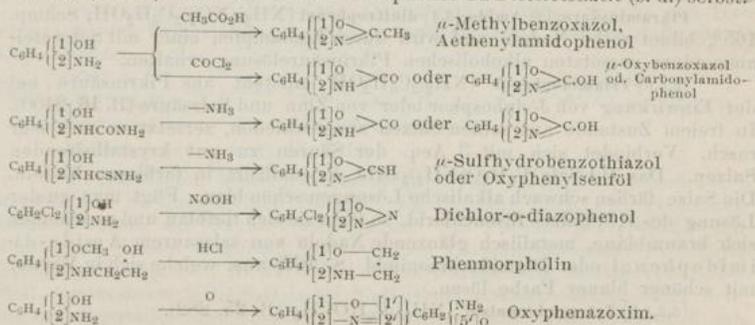


o-Imidodiphenyloxyd, Phenoxazin $\text{o} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH}$ wird bei den heterocyclischen Verbindungen zusammen mit dem Thiodiphenylamin, dem Hydrophenazin und dem Phenazin (S. 82) abgehandelt, vgl. auch Brenzcatechin.

o-Oxaethylanisidin $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \left\{ \begin{array}{l} [2] \text{C}_6\text{H}_4 \\ [1] \text{OCH}_3 \end{array} \right.$, Sdep. 305^o, aus o-Anisidin und Aethylenchlorhydrin (I, 296) (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

o-Oxyphenylharnstoff $\text{NH}_2\text{CONH} \left\{ \begin{array}{l} [2] \text{C}_6\text{H}_4 \\ [1] \text{OH} \end{array} \right.$, Schmp. 154^o. **o-Oxyphenylsulfharnstoff** $\text{NH}_2\text{CSNH} \left\{ \begin{array}{l} [2] \text{C}_6\text{H}_4 \\ [1] \text{OH} \end{array} \right.$, Schmp. 161^o, (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

Die Condensationen der o-Amidophenole. Wie die o-Diamine (S. 81) und o-Amidothiophenole (S. 145), sind die o-Amidophenole zur Bildung von o-Condensationsproducten in hohem Maasse befähigt: 1) Das o-Amidophenol liefert mit Carbonsäuren: Benzoxazole, z. B. mit Essigsäure das *μ*-Methylbenzoxazol; 2) mit Phosgen das *μ*-Oxybenzoxazol oder *Carbonylamidophenol*. 3) Die letztere Verbindung entsteht auch aus o-Oxyphenylharnstoff (s. o.) beim Erhitzen, ebenso giebt 4) der o-Oxyphenylsulfharnstoff (s. o.) beim Erhitzen das sog. *o-Oxyphenylsenfö*. 5) Mit salpetriger Säure gehen mehrere substituirt o-Amidophenole in ziemlich beständige *Diazide* über: *Dichlor-o-amidophenol* in *Dichlor-o-diazophenol*. 6) Das o-Oxaethylanisidin (s. o.) verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in *Phenmorpholin* (s. d.). 7) Oxydationsmittel führen das o-Amidophenol in *Oxyphenoxazin* (s. d.) über. 8) Mit Brenzcatechin (S. 147) condensirt sich o-Amidophenol zu *Phenoxazin* (s. d.) selbst.



m-Amidophenol, Schmp. 122^o, aus m-Nitrophenol (B. 11, 2101), aus der Oxaminsäureverbindung des m-Phenylendiamins (B. 28, R. 30) und beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und wässrigem Ammoniak auf 200^o, ebenso entstehen mit Alkylaminen Alkyl-m-amidophenole, letztere werden auch aus Alkylanilin-m-sulfosäuren gewonnen (B. 22, R. 622). **Monalkyl-m-amidophenole** (B. 27, R. 953). **Dimethyl-m-amidophenol** $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

schmilzt bei 87°; **Diaethyl-m-amidophenol** siedet gegen 280°. Das m-Amidophenol und seine Alkylderivate dienen zur Darstellung der *Rhodamin*-farbstoffe (s. d.).

p-Amidophenol schmilzt bei 184° unter Zers. und sublimiert. Es entsteht 1) aus p-Nitrophenol; 2) aus β -Phenylhydroxylamin (S. 54); 3) aus Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung durch den elektrischen Strom, eine Bildung, die auf die Umlagerung von zunächst entstandenem β -Phenylhydroxylamin zurückzuführen ist; 4) aus [5]-Amidosalicylsäure. Mit Chromsäure oder PbO₂ und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogenproducten: die Chinonchlorimide, p-Amidophenol wirkt auf Aldehyde und Ketone in verdünnter Essigsäure in derselben Weise und fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin (B. 27, 3005).

p-Amidophenetol, p-Phenetidin NH₂[4]C₆H₄[1]OC₂H₅, Sdep. 242°, p-Acetamidophenetol CH₃CONH[4]C₆H₄[1]OC₂H₅, Schmp. 135°, aus dem p-Phenetidin durch Kochen mit Eisessig, findet als Antipyreticum unter dem Namen **Phenacetin** Anwendung. p-Phenetolcarbamid NH₂CO.NH[4]C₆H₄[1]OC₂H₅ (B. 28, R. 78, 83) schmeckt sehr süß. p-Diamidodiphenyloxyde s. Amidophenylsulfide S. 145.

m-Oxydiphenylamin, C₆H₅NH[3]C₆H₄[1]OH, Schmp. 82°, Sdep. 340° und p-Oxydiphenylamin, Schmp. 70°, Sdep. 330°, entstehen aus Resorcin (S. 148) und Hydrochinon durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink (B. 22, 2909). Die Oxydiphenylamine stehen in naher Beziehung zu den Indophenolfarbstoffen (s. Chinone). m-Anilido-p-phenetidin C₆H₅NH[1]C₆H₄ $\left\{\begin{smallmatrix} [5]OC_2H_5 \\ [2]NH_2 \end{smallmatrix}\right.$ Bildung s. unter Hydrazinphenole.

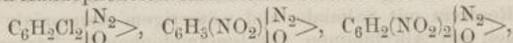
Diamidophenole. [2,4]-Diamidophenol (NH₂)₂[2,4]C₆H₄[1]OH, aus [2,4]-Dinitrophenol, durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin in Schwefelsäure (B. 26, 1848). Die freie Base ist sehr zersetzlich, Salze werden unter dem Namen *Amidol* in der Photographie als Entwickler gebraucht.

Pikraminsäure, [2]-Amido-[3,4]-dinitrophenol (NH₂)(NO₂)₂C₆H₃OH, Schmp. 165°, bildet rothe Nadeln und wird durch Eindampfen einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhalten.

[2,4,6]-Triamidophenol (NH₂)₃C₆H₃OH entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure (B. 16, 2400). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz C₆H₃O(NH₂)₃·3HJ krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und es scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von salzsaurem Amido-dimidophenol oder Diamidochinonimid (S. 162) aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

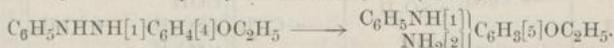
[3,3,4,5]-Tetraamidoanisol (NH₂)₄C₆HOCH₃ (B. 25, 282).

Diazophenole. Phenoldiazochloride HO.C₆H₄N=NCl, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolchlorhydrate. Aus substituirten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie:

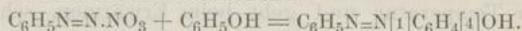


in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (S. 141).

Hydrazinphenole. Die freien Hydrazinphenole sind sehr unbeständig. *o*-Hydrazinanisol $\text{NH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OCH}_3$, Schmp. 43° , Sdep. 240° (A. 221, 314). Durch Reduction der Alkyläther der Oxyazobenzole entstehen Benzol-*p*-hydrazophenoläther, die mit Zinnchlorür und Salzsäure die Semidinumlagerung (S. 104) zeigen, z. B. geht die genannte Hydrazoverbindung in *m*-Aethoxy-*o*-amido-diphenylamin über (B. 27, 2700):

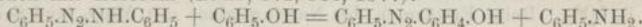


Azophenole, Oxyazobenzole. Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen und einwerthigen Phenolen, *m*-Dioxybenzolen, *m*-Amidophenolen und *m*-Phenolsulfosäuren:

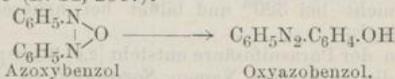


Man lässt die Diazosalzlösung in die alkalische Phenollösung einfließen unter Kühlung und Rühren, wobei neben Phenolazobenzol: Phenoldisazobenzol auftritt. Mit wässrigem Phenol bildet Diazobenzolsulfat nur Phenyläther. Wie bei den Amidoazoverbindungen, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe in die *p*-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in *o*-Stellung zum Hydroxyl (B. 17, 876; 21, R. 814).

2) Aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit einwerthigen Phenolen, wie auch mit Resorcin (B. 20, 372, 904, 1577):



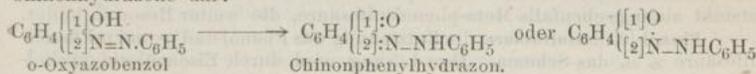
3) Durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. 14, 2617):



4) Aus Nitrophenolen durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge.

5) Durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenole.

Constitution. Diejenigen Oxyazoverbindungen, welche ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten, stellen vielleicht *o*-Chinonhydrazone dar:



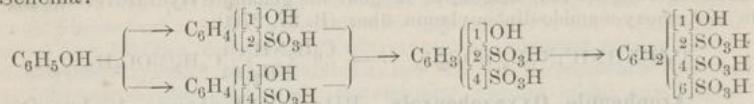
Nomenklatur s. B. 15, 2812.

p-Oxyazobenzol, Benzol-*p*-azophenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, Schmp. 148° , krystallisirt in orangegelben Nadeln. Es entsteht nach den genannten Bildungsweisen der Oxyazoverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt liefert es den Phosphorsäureester $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Schmp. 148° (B. 24, 365). Benzol-*p*-azophenol, Schmp. 77° (B. 25, 994). *p*-Azophenol $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, Schmp. 204° , bildet hellbraune Krystalle. Es entsteht: aus *p*-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus *p*-Oxyazobenzolsulfosäure (B. 15, 3037).

Ueber Azo- und Diazoverbindungen der Kresole s. B. 17, 351.

Die Sulfosäuren der Oxyazobenzole sind Farbstoffe, z. B. *p*-Sulfobenzol-*p*-azophenol $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$, aus *p*-Oxyazobenzol und Schwefelsäure und aus *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenolnatrium, bildet das *Tropaeolin* Y (von yellow) des Handels (B. 11, 2192); vgl. auch Resorcin.

Sulfosäuren des Phenols. Die Sulfurierung des Phenols erfolgt unter Vertretung der o- und p-Wasserstoffatome, wie die Nitrirung (die Sulfogruppen treten zu einander in Metastellung), nach dem Schema:



o- und p-Phenolsulfosäure entstehen beim Lösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure, erstere bildet sich vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen, schon beim Kochen mit Wasser, sehr leicht in die p-Säure über.

Man trennt die Säuren mittelst der Kaliumsalze, von denen das Kaliumsalz der p-Sulfosäure wasserfrei in hexagonalen Tafeln zuerst krystallisirt; später krystallisirt das Salz der Orthosäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (A. 205, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Die wässrige Lösung der Orthosäure findet unter dem Namen Aseptol als Antisepticum Anwendung (B. 18, R. 506). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit MnO_2 und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 310° giebt die Orthosäure Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol; die Parasäure reagirt noch nicht bei 320° und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole (s. Diphenyl).

Durch Jodiren der Parasulfosäure entsteht [2,6]-Dijod-p-phenolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{I}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$, die unter dem Namen *Sozajodol* als Antisepticum Anwendung findet (B. 21, R. 250).

m-[1,3]-Phenolsulfosäure, entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure (S. 122), mit Kalilauge auf $170-180^\circ$ (B. 9, 969). Die freie Säure enthält 2 Mol. H_2O . Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei 250° Resorcin [1,3]. Erhitzt man p-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenol-[2,4]-disulfosäure, die Entstehung aus Phenol und o- und p-Phenolsulfosäure s. o. das Schema. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenol-[2,4,6]-trisulfosäure, aus Phenol mit conc. SO_4H_2 und P_2O_5 . Sie krystallisirt mit $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in dicken Prismen.

Amidophenolsulfosäuren, B. 28, R. 378, 399.

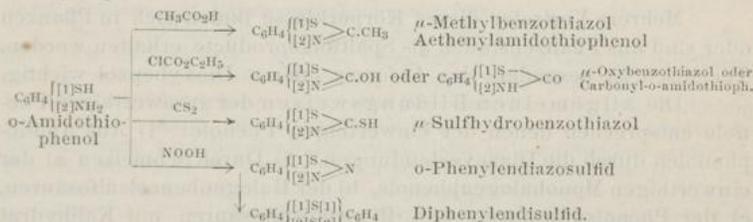
Thioverbindungen des Phenols.

Mercaptane. Thiophenol, Phenylmercaptan [Phenthio] $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ Sdep. 168^o, sp. Gew. 1.078 (14^o), eine bewegliche widerlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht 1) aus Phenol mit P_2S_5 (Z. f. Ch. 1867, 193); 2) aus benzolsulfosäurem Natrium mit Kaliumhydrosulfid (B. 17, 2080) und 3) aus Phenyl-dithiokohlensäureester (s. u.). Thiophenolquecksilber ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$, Thiokresole $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$, Thiocymol $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$ siehe Carvacrol (S. 132). Thiophenylacetal $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 273^o (B. 24, 160), Thiophenylacetone, Schmp. 34° , Sdep. 266° (B. 24, 163), mercaptal- (I, 201) und mercaptolartige (I, 214) Verbindungen des Thiophenols (B. 24, 234; 28, 1120; A. 253,

161). Orthothioameisensäurephenylester $\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$; Schmp. 39° (B. 25, 347, 361), Phenylthio-kohlensäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 260° (B. 19, 1228), Phenyläthiokohlensäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CSOR}$, aus Diazobenzolchlorid und Xanthogensäure, eine allgemeine Reaction. Durch Verseifen entsteht daraus Thiophenol. Es ist dies die bequemste Darstellungsmethode der Thiophenole (B. 21, R. 915).

Von den Substitutionsproducten des Thiophenols möge das o-Amidothiophenol seiner heterocyclischen Condensationsproducte wegen hervorgehoben werden. o-Amidothiophenol $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{SH}$, Schmp. 26° Sdep. 234° , entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-o-amidothiophenol (s. d.) durch Schmelzen mit Kalihydrat (B. 20, 2259). m-Amidothiophenol (B. 27, 2816).

Die Condensationen der o-Amidothiophenole (vgl. o-Diamine S. 81, und o-Amidophenole S. 141). 1) o-Amidothiophenol geht beim Erhitzen mit Carbonsäuren, mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in *Benzothiazole* (s. d.) über. 2) Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester, entsteht aus o-Amidothiophenol: *μ-Oxybenzothiazol* (s. d.) oder *Carbonylamidothiophenol*. 3) Mit Schwefelkohlenstoff bildet sich *μ-Sulphydrobenzothiazol* (s. d.). 4) Salpetrige Säure wandelt es in das o-Phenylendiazosulfid (s. d.) um, welches beim Erhitzen auf $200-220^\circ$ *Diphenylendisulfid* giebt:



Ein heterocyclischer Abkömmling des o-Amidothiophenols ist auch das *Phenylsulfocarbizin* (S. 115). Ueber die Condensation des o-Amidothiophenols mit Brenzcatechin zu *Thiodiphenylamin* s. S. 148.

Sulfide. Phenylsulfid ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, Sdep. 292° , sp. Gew. 1,12, ist eine lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit. Es entsteht durch Destillation von Phenol mit P_2S_5 , neben Thiophenol, und von benzolsulfosaurem Natrium mit P_2S_5 ; ferner durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenolnatrium (B. 23, 2471) und aus Diphenylsulfon beim Erhitzen mit Schwefel (B. 26, 2816). Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch ein glühendes Rohr entsteht *Diphenylendisulfid* oder *Dibenzothiophen* (s. d.).

Amidophenylsulfide oder Thioaniline. Bildungsweisen: 1) Durch Reduction von Nitrophenylsulfiden. 2) Durch Erhitzen von Anilin und ähnlichen Basen mit Schwefel und Eintragen von Bleiglätte (B. 4, 384). 3) Alkylierte symmetrische p-Tetraalkyldiamidophenylsulfide werden aus Dialkylanilinen durch Einwirkung von Chlorschwefel erhalten. Durch Silbernitrat und Ammoniak werden die Tetraalkylverbindungen entschweifelt unter Bildung von sym. p-Tetraalkyldiamidodiphenyloxyden, wie $\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (B. 21, 2056). Durch Erhitzen der methylierten Thioaniline, wie

Thio-p-toluidin, mit Schwefel auf höhere Temperatur entstehen Thiazolverbindungen, wie *Dehydrothiotoluidin* (s. Benzothiazole).

Diamidodiphenylsulfid, Thioanilin $S[C_6H_4NH_2]_2$, Schmp. 105°. **o-Diamidodiphenylsulfid**, Schmp. 93° (B. 27, 2807). **Thio-p-toluidin, Diamidoditolsulfid** $S[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$, Schmp. 103°.

Die Natriumsalze der Sulfosäuren des Thio- und *Dithiotoluidins* färben ungebeizte Baumwolle grüngelb, sie sind sog. substantive Baumwollfarbstoffe (B. 21, R. 877). Die Bisdiazosalze des Thio-p-toluidins, die sich auf der Faser darstellen lassen, liefern mit Naphtylaminsulfosäuren braunrothe Disazofarbstoffe (B. 20, 664).

Thiodiphenylimide. Von dem einfachsten dieser heterocyclischen Körper, dem *Thiodiphenylamin* $S\left\{\begin{matrix} [1]C_6H_4[2] \\ [1]C_6H_4[2] \end{matrix}\right\}NH$ leitet sich der werthvolle Farbstoff *Methylenblau* ab. Die Thiodiphenylamingruppe wird später bei den Heterosechsringverbindungen besprochen.

Thioanisol $S(C_6H_4OCH_3)_2$, Schmp. 46°, und verwandte Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Phenoläther (A. 27, 2540).

Phenylselenhydrat C_6H_5SeH , Sdep. 183°. **Diphenylselenid** $(C_6H_5)_2Se$, Sdep. 163° (14 mm) (B. 27, 1761).

Zweierthige Phenole.

Mehrere Vertreter dieser Körperklasse finden sich in Pflanzen oder sind aus Pflanzenstoffen als Spaltungsproducte erhalten worden. Technisch ist besonders das *Resorcin* oder m-Dioxybenzol wichtig.

Die allgemeinen Bildungsweisen der zweierthigen Phenole entsprechen denen der einwerthigen Phenole: 1) Aus Amidophenolen durch die Diazoverbindungen. 2) Durch Schmelzen a) der einwerthigen Monohalogenphenole, b) der Halogenbenzolsulfosäuren, c) der Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren mit Kalihydrat (S. 122, 136, 144). 3) Aus Dioxybenzolcarbonsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt.

4) o- und p-Dioxybenzole entstehen auch bei vorsichtiger Reduction der ihnen entsprechenden Chinone. 5) Nach Bildungsweise 7) der einwerthigen Phenole (S. 128).

Verhalten. Das Verhalten der Dioxybenzole ist wesentlich bedingt durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander. Die drei einfachsten Dioxybenzole:

Brenzcatechin [1,2], **Resorcin** [1,3], **Hydrochinon** [1,4] sind daher typische Vertreter der drei Gruppen zweierthiger Phenole. An ihnen wird zweckmässig das Verhalten derartiger Verbindungen erläutert. Hier sei wiederholt darauf hingewiesen, dass die zweierthigen Phenole mit Chlor in *hydroaromatische Ketochloride* umgewandelt werden können, deren Kohlenstoffring sich leicht aufspalten lässt. Mit Chloroform und Alkalilauge liefern sie Dioxyaldehyde, mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge Dioxycarbonsäuren.

Brenzcatechingruppe. Alle o-Dioxybenzole färben sich mit Eisenchlorid grün. Sie zeichnen sich ferner vor den m- und p-Verbindungen durch die Fähigkeit aus, leicht unter Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome cyclische Ester zu bilden.

Brenzcatechin, Pyrocatechin, o-Dioxybenzol, [1,2-Phendiol] $C_6H_4[1,2](OH)_2$, Schmp. 104°, Sdep. 245°, ist zuerst durch trockene Destillation von *Catechin*, dem Saft von *Mimosa catechu* erhalten worden (Reinsch 1839) und bildet sich ebenso aus *Moringagerbsäure*.

Es entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat, findet sich im *Kino*, dem eingekochten Saft verschiedener Arten von *Pterocarpus*, *Butea* und *Eucalyptus*, tritt im Buchenholztheer auf und wird auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösem Schiefer auf Grube Messel bei Darmstadt gewonnen. *Brenzcatechinschwefelsäure* kommt im Pferde- und im Menschenharn vor.

Künstlich entsteht es: 1) aus Phenol durch Oxydation mit H_2O_2 ; 2) durch Destillation der Protocatechusäure oder [1CO₂H,3,4]-Dioxybenzoesäure; 3) Beim Schmelzen von [1,2]-Chlorphenol, [1,2]-Bromphenol (B. 27, R. 957. D. P. 76597), [1,2]-Benzoldisulfosäure und [1,2]-Phenolsulfosäure mit Kalihydrat; 4) aus Guajacol, dem Brenzcatechinmonomethyläther (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200°.

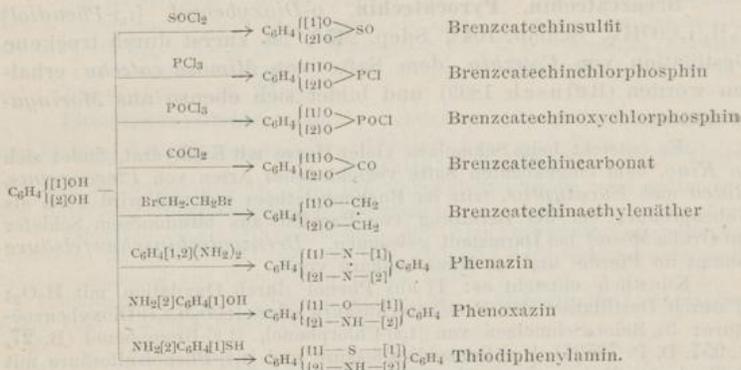
Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann blan und schwarz. Aus der wässrigen Lösung wird durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag $C_6H_4O_2Pb$ gefällt, eine Reaction, die weder Resorcin noch Hydrochinon zeigt. Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. In Eisessiglösung wird Brenzcatechin durch Chlor in Tetrachlorbrenzcatechin, Tetrachlor-o-chinon (S. 155) und Hexachlor-o-diketo-R-hexen (S. 28) umgewandelt. In ätherischer Lösung oxydirt salpetrige Säure es zu *Dioxyweinsäure* (I, 525). Ueber die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin (S. 148) die schematische Uebersicht. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt liefert es *Alizarin* (s. d.) und *Hystazarin* (s. d.), vgl. Protocatechinaldehyd und Protocatechusäure.

Aether. Brenzcatechinmethyläther, Guajacol $HO[1]C_6H_4[2]OCH_3$, Schmp. 28°, Sdep. 250°, findet sich im Kreosot aus Buchenholztheer (B. 28, R. 156). Er entsteht aus Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium bei 180°, sowie durch Erhitzen von vanillinsaurem Calcium und aus Veratrol (B. 28, R. 362). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün (vgl. Vanillin). **Dimethyläther, Veratrol** $C_6H_4[1,2](OCH_3)_2$, Schmp. 15°, Sdep. 205°, aus Guajacolkalium und Jodmethyl, aus Veratrumssäure durch Erhitzen mit Kalk. **Aethylenester**, Sdep. 216° (A. 280, 205).

Die Formeln der cyclischen Ester s. in der Uebersicht über die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. **Brenzcatechinsulfid**, Sdep. 210–211° (B. 27, 2752). **Brenzcatechinchlorphosphin**, Schmp. 130°. **Brenzcatechin-oxychlorphosphin**, Schmp. 35° (B. 27, 2569).

Diacetylerester $C_6H_4[1,2](OCOCH_3)_2$. **Kohlensäureester** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]O \\ [2]O \end{matrix} > CO$, Schmp. 118°, Sdep. 227°, aus Brenzcatechinkalium und $ClCO_2C_2H_5$ (B. 13, 697; A. 226, 84). **Monobenzoylerester**, Schmp. 130° (B. 26, 1076). **Dibenzoylerester**, Schmp. 84° (A. 210, 261).

Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. Unter Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome des Brenzcatechins entstehen *cyclische Ester* mit SOCl_2 , PCl_3 , POCl_3 , COCl_2 und Aethylenbromid. *o*-Phenylen-diamin, *o*-Amidophenol und *o*-Amidothiophenol condensiren sich mit Brenzcatechin zu *Phenazin*, *Phenoxazin* und *Thiodiphenylamin*:



Homologe Brenzcatechine. **Isomobrenzcatechin** $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,3](\text{OH})_2$, Schmp. 47° (B. 24, 4137). **Homobrenzcatechin** $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[3,4](\text{OH})_2$, Schmp. 51° , Sdep. 251° , findet sich in Form seines 3-Methyläthers als **Kreosol** $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[3](\text{OCH}_3)[4]\text{OH}$, Sdep. 221° , im Buchenholztheer neben Phlorol (B. 14, 2005). Kreosol entsteht auch neben Guajacol (s. d.) bei der Destillation des Guajakharzes. Höhere Homologe des Brenzcatechins wurden durch Behandlung von Brenzcatechin mit aliphatischen Alkoholen und Chlorzink gewonnen (B. 28, R. 312; D. P. 78882).

Resorcingruppe. Das Resorcin und viele seiner Homologen verbinden sich mit Phtalsäureanhydrid zu *Fluoresceinen* (s. d.). Eisenchlorid färbt die wässrigen Lösungen der *m*-Dioxybenzole dunkelviolett.

Resorcin $\text{C}_6\text{H}_4[1,3](\text{OH})_2$, Schmp. 118° , Sdep. 276° , entsteht aus *Galbanumharz*, *Asa foetida*, und anderen Harzen beim Erhitzen mit Kali, bei der Destillation von Brasilienholzextract. Ferner wird es aus vielen *m*-Disubstitutionsproducten des Benzols, wie [1,3]-Chlor- und [1,3]-Jodphenol, [1,3]-Phenolsulfosäure, [1,3]-Benzoldisulfosäure u. a. beim Verschmelzen mit Kali oder Natron bei $230-280^\circ$ erhalten, aus *Umbelliferon* entsteht es ebenfalls auf diesem Weg. Aber auch *o*- und *p*-Verbindungen (B. 7, 1175; 8, 365) liefern mit Kali oder Natron verschmolzen, besonders bei höherer Temperatur, Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Ortsbestimmungen nicht brauchbar (S. 136). Technisch bereitet man das Resorcin aus *m*-Benzoldisulfosäure (J. pr. Ch. [2] 20, 319).

Eigenschaften und Verhalten. Das Resorcin krystallisirt

in rhombischen Prismen oder Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es schmeckt intensiv süß. Seine wässrige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt: Unterschied von Brenzcatechin.

Durch Natriumamalgame wird Resorcin in *Dihydroresorcin* (A. 278, 20) oder *m-Diketoexamethylen* (B. 27, 2129) verwandelt, durch Brom in Wasser zu *Tribromresorcin*, Schmp. 111°, Chlor in Eisessig führt es schliesslich in *Heptachlorresorcin* über (S. 29) (B. 26, 498), das sich leicht aufspalten lässt. Durch Schmelzen mit Natron geht es in Phloroglucin, Brenzcatechin und *Diresorcin* $(HO)_2C_6H_3-C_6H_3(OH)_2$ über (B. 26, R. 233).

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid, so entsteht *Fluorescein*; aus Resorcin und Natriumnitrit entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird: der Indicator *Lacmoid* (B. 17, 2617; 18, R. 126); mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die Farbstoffe *Resorufin* (s. d.) und *Resazurin* (s. d.), Abkömmlinge des *Phenoxazins* (s. d.) (B. 23, 718). Durch Einwirkung von Diazosalzen auf wässrige oder alkalische Resorcinlösung entstehen Azofarbstoffe und Disazofarbstoffe, mit Diazobenzonitrat oder -chlorid: *Benzolazoresorcin* $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$, α - und β -*Dibenzol-disazoresorcin* $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$ (B. 15, 2816; 16, 2858; 17, 880); mit dem Diazochlorid des Amidoazobenzols: *Azobenzolazoresorcine* $C_6H_5N_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$ (B. 15, 2817).

Aether und Ester. *Monomethyläther*, Sdep. 243° (B. 16, 151). *Dimethyläther*, Sdep. 214° (B. 10, 868). *Diacetylcster*, Sdep. 278° (B. 16, 552). *Dikohlensäureester* $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 300° (B. 13, 697). *Dibenzozat*, Schmp. 117° (A. 210, 256). Das Resorcin verbindet sich mit Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure (B. 27, 1356).

v-Dinitroresorcin $(NO_2)_2[2,4]C_6H_2[1,3](OH)_2$, Schmp. 115°, durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen auf Resorcin. *iso-dinitroresorcin*, *Styphninsäure*, *Oxyphikrinsäure* $(NO_2)_2[4,6]C_6H_2[1,3](OH)_2$, Schmp. 212°.

Triätnitroresorcin $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$, Schmp. 175°, entsteht durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze, wie *Galbanum* u. a. m., ferner durch Nitriren von *m-Nitrophenol* und verschiedenen Dinitrophenolen. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht eine grüne Färbung (Pikrinsäure: blutroth). *Diaethylcster* Schmp. 120°.

Homologe Resorcine. Von den nachfolgenden Körpern ist das weiter unten eingehender abgehandelte Orcin bei weitem am wichtigsten:

		Schmp.	Sdep.
Orcin	$CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$	107°	289°.
Kresorcin	$CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$	104°	269° (B. 19, 136).
2,6-Dioxytoluol	$CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$	64°	— (B. 17, 1963).
2,4-Dioxy-m-xytol	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,4](OH)_2$	147°	149° (B. 23, 3114).
m-Xylorein	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[4,6](OH)_2$	125°	277°
β -Orcin	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_3[3,5](OH)_2$	163°	279° (B. 19, 2318).
Mesorcin	$(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(OH)_2$	149°	275° (A. 215, 100).
Di-tertiär-amyloresorcin	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,3](OH)_2$	89°	— (B. 25, 2653).

Orcin $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$ ist das wichtigste der sechs der Theorie nach denkbaren und bekannten Dioxytoluole (B. 15, 2995); es findet sich in vielen Flechten der Gattung *Rocella* und *Lecanora*

theils in freiem Zustand, theils als *Orcincarbonsäure* oder *Orsellinsäure*, theils als *Erythrin* oder *Diorsellinsäure-erythritester* (I, 500). Es wird aus der Orsellinsäure durch trockene Destillation, oder durch Kochen mit Kalk erhalten.

Orcin entsteht auch durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Ferner ist Orcin aus 3,5-Dinitro-p-toluidin und aus anderen Toluolderivaten unter Ersatz der substituierenden Gruppen durch Hydroxylgruppen erhalten worden (B. 15, 2990). Orcin bildet sich bei der Destillation von s-dioxyphenyllessigsäurem Silber $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2Ag$ (B. 19, 1451) und beim Erhitzen von Dehydracetsäure (I, 501) mit concentrirter Natronlauge (B. 26, R. 316).

Orcin krystallisirt mit $1H_2O$ in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süßlich. Es schmilzt wasserhaltig gegen 56° , verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 107° ; siedet bei 290° . Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauviolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH Gruppen in der Metastellung (S. 83). Mit Phitalsäureanhydrid bildet es kein Fluorescein (S. 149). Durch Behandlung mit Chlor in Eisessig entsteht *Trichlororcina*, Schmp. 127° , mit Chlor in Chloroform *Pentachlororcina* oder *[1,3,5]-Diketomethylpentachlor-R-hexen* (B. 26, 317) (S. 29).

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Orcins an der Luft stehen, so geht es in Orcein $C_{28}H_{24}N_2O_7$ (B. 23, R. 647) über, das sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden gibt es rothe Lackfarben. Das Orcein bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs*, auch *Persio*, *Cudbear*, franz. *Purpur* genannt, welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird ebenfalls aus Flechten: *Rocella* und *Leconora*, durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen *Lackmus*.

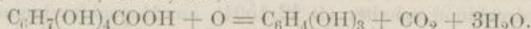
Isorcina, *Kresorcina* oder γ -*Orcina*, aus 2,4-Toluoldisulfosäure mit Kali u. s. w. p-Xylorein oder β -*Orcina*, aus m-Dinitro-p-xylool, färbt sich in ammoniakhaltiger Luft rasch roth. Es ist aus verschiedenen Flechtensäuren, wie *Usninsäure*, durch Destillation erhalten worden.

Mesorcin oder *Dioxyesitylen* entsteht aus Dinitromesitylen.

Hydrochinongruppe. Die p-Dioxybenzole werden gewöhnlich Hydrochinone genannt, weil sie leicht durch Reduction der p-Chinone erhalten werden und ebenso leicht schon durch Oxydation mit Eisenchlorid in Chinone übergehen.

Hydrochinon, p-Dioxybenzol $C_6H_4[1,4](OH)_2$, Schmp. 169° , wurde zuerst bei der trockenen Destillation der *Chinasäure* (s. d.) und

beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet (Wöhler, A. 65, 349):



Es entsteht durch Spaltung des Glucosids *Arbutin* (s. d.) neben Glucose. Ferner bildet es sich bei der elektrolytischen Oxydation einer mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Benzollösung (B. 27, 1942), aus p-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 180°, aus [2,5]-Oxysalicylsäure, aus p-Amidophenol und in kleinen Mengen bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

Man stellt das Hydrochinon durch Reduktion von Chinon mit schwefeliger Säure dar, entzieht es der wässrigen Flüssigkeit mit Aether und krystallisirt aus heissem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser unter Reinigung mit Thierkohle um (B. 19, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, es sublimirt in monoklinen Blättchen und krystallisirt in hexagonalen Prismen; rasch erhitzt zersetzt es sich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit H₂S und SO₂ bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässrige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Hydrochinonlösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt, als Zwischenproduct entsteht *Chinhydron* (S. 157). Mit Hydroxylamin bildet Hydrochinon, ebenso wie Chinon: *Chinondioxim* (S. 161) (B. 22, 1283). Hydrochinon findet als „Entwickler“ in der Photographie Verwendung und als antifermentatives und antipyretisches Mittel in der Therapie.

Aether. **Methylhydrochinon** CH₃O[4]C₆H₄[1]OH, Schmp. 53°, Sdep. 247°, aus *Methylarbutin* (s. o.), aus Hydrochinon mit Aetzkali und Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali (B. 14, 1989). **Dimethyläther**, Schmp. 56°, Sdep. 205°. **Aethyläther**, Schmp. 66°, Sdep. 246°. **Diethyläther**, Schmp. 71°.

Hydrochinonbischlorphosphin C₆H₄(OPCl₂)₂, Schmp. 65°, Sdep. 200° (65 mm) und **Hydrochinonbisoxychlorphosphin** C₆H₄(OPOCl₂)₂, Schmp. 123°, Sdep. 270° (70 mm) (B. 27, 2568).

Hydrochinondiäacetat C₆H₄(OCOCH₃)₂, Schmp. 123°. **Hydrochinondibenzozat** C₆H₄(OCOC₆H₅)₂, Schmp. 199°.

Homologe Hydrochinone wurden meist durch Einwirkung von SO₂ auf die homologen Chinone erhalten. **Tolhydrochinon** entsteht auch aus *β-Tolylhydroxylamin* (S. 54). Das Hydro-p-xylochinon führt ausserdem den Namen *Hydrophloron*. Das Dimethylhydrothymochinon, Sdep. 249°, findet sich im ätherischen Oel von *Arnica montana* (A. 170, 363). Das **Di-tert-ämylhydrochinon** entsteht aus Hydrochinon und Isoamylen mit Eisessig und Schwefelsäure (B. 25, 2650).

	Schmp.
Hydrotoluchinon . . . CH ₃ [1]C ₆ H ₃ [2,5](OH) ₂	124° (A. 215, 159; B. 15, 2981).
Hydro-o-xylochinon . . . (CH ₃) ₂ [1,2]C ₆ H ₂ [3,6](OH) ₂	121° (B. 18, 2673).
Hydro-m-xylochinon . . . (CH ₃) ₂ [1,3]C ₆ H ₂ [2,5](OH) ₂	150° (B. 18, 1151).
Hydro-p-xylochinon . . . (CH ₃) ₂ [1,4]C ₆ H ₂ [2,5](OH) ₂	212° (A. 215, 169).
Hydro-cumochinon . . . (CH ₃) ₃ [1,2,4]C ₆ H[3,6](OH) ₂	169° (B. 18, 1152).
Hydro-thymochinon . . . (CH ₃)(C ₆ H ₇)[1,4]C ₆ H ₂ [2,5](OH) ₂	139° Sdep. 290°.
Di-tert.-ämylhydrochinon (C ₅ H ₁₁) ₂ C ₆ H ₂ [1,4](OH) ₂	185°.

Substituirte Hydrochinone. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf p-Chinon wurden Monochlor- und Monobromhydrochinon erhalten (B. 12, 1504), aus Monochlorchinon: Dichlorhydrochinon u. s. w. (A. 210, 153). Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon entstehen aus dem entsprechenden gechlorten Chinon mit SO_2 .

Monochlor-	Schmp. 104°;	Monobrom-	Schmp. 110°
[2,5]-Dichlor-	" 166°;	[2,5]-Dibrom-	" 186°
[2,6]-Dichlor-	" 158°;	[2,6]-Dibrom-	" 163°
Trichlor-	" 134°;	Tribrom-	" 136°
Tetrachlor-	" 232°;	Tetrabrom-	" 244°.

Durch Nitriren des Diäthyläthers und des Diacetates des Hydrochinons entstehen [1,3]-Dinitro- und [2,5]-Dinitrodiaethylhydrochinon, Schmp. 233° und 176° (A. 215, 149), die in dasselbe Trinitrodiaethylhydrochinon, Schmp. 130° übergehen, und [2,5]-Dinitrohydrochinondiacetat, Schmp. 96°. Letztere Verbindung tauscht leicht eine NO_2 Gruppe gegen NHC_6H_5 aus (B. 24, 3824).

Nitrohydrochinon, Schmp. 133°, aus Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] 48, 179). Dinitrohydrochinon aus Dinitroarbutin und aus Dinitrohydrochinondiacetat. Durch Reduction wurden aus den Nitroverbindungen Amidhydrochinone erhalten (B. 22, 1656; 23, 1211). 1,4-Diamidohydrochinon entsteht aus dem Dioxim des 2,5-Dioxychinons (S. 159).

Dichlorhydrochinondisulfosäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$, aus Tetrachlorchinon und Kaliumdisulfat (A. 114, 324). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie unter Oxydation durch Luftsauerstoff in *Euthiochronsäure* (S. 159) über.

Dreierwertige Phenole.

Die drei isomeren Trioxybenzole sind in dem Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon bekannt.

Pyrogallol, *Pyrogallussäure* $\text{C}_6\text{H}_3[1,2,3](\text{OH})_3$, Schmp. 132°, entsteht unter Abspaltung von CO_2 aus der Gallussäure oder Pyrogallolcarbonensäure $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_2[3,4,5](\text{OH})_3$ beim Erhitzen für sich, wie Scheele zuerst 1786 beobachtete, oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf 210°; ferner aus den zwei p-Chlorphenol-disulfosäuren und aus *Himatocyclin* beim Schmelzen mit Kalihydrat. Es bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbiert sehr energisch Sauerstoff (B. 14, 2666), bräunt sich und zersetzt sich in CO_2 , Essigsäure und braune Substanzen. Es dient in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Durch oxydhaltiges Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsäures Blei giebt einen weissen Niederschlag von $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{OPbOH}$. In wässriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin.

Dimethyäther, Schmp. 51^o, Sdep. 252^o, im Buchenholzkresot (B. 11, 333). Durch Oxydationsmittel wird er zu *Coerulignon* (s. d.), einem Diphenylderivat, oxydirt. Trimethyläther, Schmp. 47^o, Sdep. 235^o (B. 21, 607, 2020). Aethyl-, Diaethyl- und Triäethyläther schmelzen bei 95^o, 79^o und 39^o.

Das syrupöse Dimethylacetat giebt mit Chromsäure ein Chinon C₆H₂(OCH₃)₂O₂, das Triacetat krystallisirt.

Trichlorpyrogallol C₆Cl₃(OH)₃ schmilzt unter Zersetzung bei 177^o (B. 20, 2035).

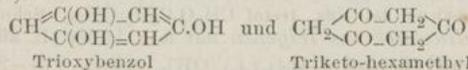
Tribrompyrogallol C₆Br₃(OH)₃, aus Pyrogallol mit Brom, geht mit Brom erwärmt in Xanthogallol C₁₈H₄Br₁₄O₆, Schmp. 122^o, über (A. 245, 335).

Methyl-pyrogalloldimethyläther CH₃C₆H₂(OH)(OCH₃)₂, Schmp. 36^o, Sdep. 265^o, findet sich im *Buchenholzkresot* (B. 12, 1371). Methyl-[3,4,5]-pyrogallol-[4,5]-dimethyläther, Iridol, Schmp. 57^o, Sdep. 249^o, aus *Iridinsäure* CO₂H·CH₂C₆H₂(OH)(OCH₃)₂ durch Destillation (B. 26, 2018). Propylpyrogalloldimethyläther, *Pikamar* C₃H₇·C₆H₂(OH)(OCH₃)₂, Sdep. 245^o, wurde von Reichenbach im Buchenholzkresot entdeckt (B. 11, 329).

Phloroglucin C₆H₃[1,3,5](OH)₃ schmilzt rasch erhitzt bei 218^o. Es wurde 1855 von Hlasiwetz durch Spaltung von *Phloretin* (s. d.) zuerst erhalten und entsteht auch aus *Quercetin*, *Hesperidin* und anderen *Glycosiden* (s. d.). Es bildet sich beim Verschmelzen verschiedener Harze, wie Catechin, Kino, Gummigutt, Drachenblut und anderen mit Kali. Durch Schmelzen mit Natron wird Phloroglucin aus Resorcin (S. 148) dargestellt (B. 14, 954; 18, 1323), sowie aus Orcin (S. 149) und Benzoltrisulfosäure (S. 123) gewonnen. *Phloroglucintricarbonsäureester* (s. d.) geht beim Verseifen unter Abgabe von 3CO₂ in Phloroglucin über (B. 18, 3454).

Das Phloroglucin krystallisirt mit 2H₂O in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei 100^o verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei 218^o und sublimirt. Es schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett blau gefärbt und giebt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung wird Phloroglucin in *Dichloressigsäure* und *Tetrachloraceton* gespalten (S. 30); als Zwischenproduct entsteht zunächst *Hexachlortriketo-R-hexylen*. Ueber die Einwirkung von Brom s. B. 23, 1707. Durch Reduction wird das Phloroglucin in *Phloroglucit* (s. d.) oder sym. *Trioxyhexamethylen* (B. 27, 357) übergeführt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach, so mit Phenylecyanat (B. 23, 269), wie ein dreiwertliges Phenol C₆H₃(OH)₃; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und könnte daher als ein Triketon, als *Triketo-hexamethylen* aufgefasst werden (B. 19, 159):



wenn sein Verhalten als Trioxybenzol nicht bekannt wäre. Zur Erklärung der Trioximbildung könnte man annehmen, dass die [1,3,5]-Trioxybenzolformel die labile Pseudoform (I, 46) des Phloroglucins sei. Nothwendig ist diese Annahme nicht. Man kann sich auch vorstellen, dass sich das

Hydroxylamin zunächst an die doppelte Bindung des Trioxybenzolringes anlagert und hierauf die Abspaltung der drei Mol. Wasser erfolgt.

Normale Phloroglucinäther, Trimethyläther, Schmp. 52°, Sdep. 255° und Triäthyläther, Schmp. 43°, entstehen durch Erhitzen der alkoh. Lösungen des Phloroglucins mit HCl und dann mit Jodmethyl und Kali (B. 21, 603), der Trimethyläther auch aus *Methylhydrocotoin* mit Kali (B. 26, 784). Phloroglucintriacetat, Schmp. 105°. Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten s. B. 28, 24. Trinitrosophloroglucin $C_6(NO)_3(OH)_3$ (B. 11, 1375). Trinitrophloroglucin $C_6(NO_2)_3(OH)_3$. Triamidöphloroglucin $C_6(NH_2)_3(OH)_3$ liefert beim Kochen mit MnO_2 und Soda *Krokonsäure* (B. 26, 2185).

Behandelt man das Phloroglucin mit CH_3I und alkoholischem Kali, so entsteht schliesslich Hexamethylphloroglucin oder Hexamethyltriketohexamethylen $C_6(CH_3)_6O_3$, Schmp. 80°, Sdep. 248°, es wird durch rauchende Salzsäure gespalten in Di-isopropylketon und Isobuttersäure (B. 23, R. 462).

Phloroglucintrioxim $C_6H_6(NO)_3$, Krystallpulver, das bei 155° explodiert. Phenylhydrazin addirt sich an Phloroglucin, ähnlich wie an Oxal-essigester und Dioxobernsteinsäureester (S. 108).

Oxyhydrochinone werden durch Reduction von Chinonen erhalten. Das Oxyhydrochinon $C_6H_3[1,2,4](OH)_3$ entsteht neben Tetra- und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (B. 18, R. 24). Es ist krystallinisch, in Wasser und Aether sehr leicht löslich und färbt sich in wässriger Lösung rasch dunkel. Schmilzt bei 140,5°. Durch Eisenchloridlösung wird es dunkel grünbraun gefärbt. Sein Triäthyläther $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$ entsteht aus Triäthoxybenzoesäure (aus Aesculetin) und durch Aethylierung von Aethyloxyhydrochinon und schmilzt bei 34° (B. 20, 1133). Der Trimethyläther $C_6H_3(O.CH_3)_3$, aus *Methoxychinon* (S. 158), siedet bei 247°.

Vierwerthige Phenole. Von den drei denkbaren isomeren Tetraoxybenzolen sind das sym. und das as. Tetraoxybenzol in freiem Zustand bekannt; das dritte hat man in Form einfacher Aether aus Pflanzenstoffen bereitet.

1) **Apionol**, *v-Tetraoxybenzol*, [*Phentetrol*] wurde als Dimethylapionol $C_6H_2[1,2,3,4](OCH_3)_2(OH)_2$, Schmp. 106°, Sdep. 298° aus der *Apiolsäure* durch Kalihydrat erhalten. Tetramethylapionol $C_6H_2(OCH_3)_4$, Schmp. 81°. 1,2-Methylen-3,4-dimethylapionol, *Apion* $C_6H_2(O_2.CH_2)(OCH_3)_2$, Schmp. 69°, aus *Apiolsäure* oder *Apioncarbonsäure* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 24, 2608).

1-n-Propyl-2,3,4,5-tetraoxybenzol entsteht als Methylendimethyläther, *Dihydroapiol*, Schmp. 25°, Sdep. 292°, durch Reduction von *Isapiol*.

2) as-Tetraoxybenzol $C_6H_2[1,2,3,5](OH)_4$, aus Iretol mit Salzsäure bei 150°, amorphe, glasartige Masse. Der 1,3-Dimethyläther, Schmp. 158°, entsteht aus dem 1,3-Dimethoxy-2,5-chinon (S. 159) durch Reduction. Tetramethyläther, Schmp. 47°, Sdep. 271° (B. 23, 2291). Einer seiner Monomethyläther ist das Iretol $CH_3O.C_6H_3(OH)_3$, Schmp. 186°, das sich neben *Iridinsäure* aus *Irigenin* mit Kali bildet (B. 26, 2015).

3) s-Tetraoxybenzol $C_6H_2[1,2,4,5](OH)_4$, Schmp. 215–220°, entsteht aus 1,4-Dioxy-2,5-chinon (S. 159), durch Reduction mit Zinnchlorfür. Tetraäthyläther, Schmp. 217° (B. 21, 3374).

Dichlortetraoxybenzol, *Hydrochloranilsäure* $C_6Cl_2(OH)_4$ aus Chloranilsäure (S. 159) mit warmer, wässriger schwefliger Säure (A. 146, 32)

Amido-s-tetraoxybenzol aus Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür, ebenso Nitro-amido-s-tetraoxybenzol und Diamido-s-tetraoxybenzol (B. 18, 502) aus Nitransäure (S. 159). Die Diamidoverbindung liefert beim Kochen mit Kali: Ammoniak und *Krokonsäure* (S. 160); durch Oxydation geht sie in *Diamidodioxychinon* (S. 159) über.

Hydroeuthiochronsäure Alkalisalzes, Euthiochronsäure S. 159.

Fünferthige Phenole sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem *Quercit*, der bei den Cyclohexanabkömmlingen abgehandelt wird, das *Pentoxyhexahydrobenzol* kennen gelernt.

Sechswerthige Phenole. Bei den Benzolringbildungen (S. 25) wurde die merkwürdige Erscheinung des Hexaoxybenzolkaliums oder Kohlenoxydkaliums (1834 von Liebig entdeckt, A. 11, 182) beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium angeführt, die Nietzki und Benkiser 1885 erwiesen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die frisch bereitete Reaktionsmasse aus Kohlenoxyd und Kalium entsteht

Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$, das sich auch aus Trichinoyl (S. 160) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet und in feinen grauweißen Nadeln abscheidet. Die Nadeln färben sich an der Luft rothviolett, sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen 200° . Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung $C_6(O.C_2H_3O)_6$, eine bei 203° schmelzende Krystallmasse (B. 18, 506).

8. Chinone.

Als Chinone bezeichnet man alle Verbindungen, bei denen zwei am Benzolkern stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Der Ersatz findet entweder in o- oder in p-Stellung statt. Man unterscheidet Orthochinone und Parachinone, von denen die Parachinone für die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe besonders kennzeichnend sind. Meta-chinone sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

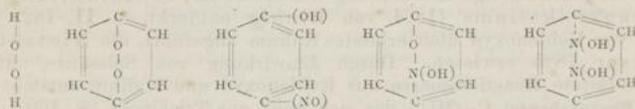
Orthochinone. Hierher gehören Tetrahalogensubstitutionsproducte des in freiem Zustande unbekanntem o-Benzochinons: **Tetrachlor-o-benzochinon** $C_6Cl_4[1,2]O_2$, Schmp. 131° , und **Tetrabrom-o-benzochinon** $C_6Br_4[1,2]O_2$, Schmp. 150° , entstehen durch Einwirkung von Cl oder Br auf Brenzcatechin (S. 147), gelöst in Eisessig (Zincke, B. 20, 1776).

Homologe gechlorte Orthochinone bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Orthodiaminchlorhydrate. Die zunächst entstehenden o-Diketochloride lassen sich zu gechlorten o-Dioxybenzolen reduciren, die dann durch Oxydation die gechlorten o-Chinone geben (B. 27, 560).

Parachinone. Die Constitution der wahren Chinone oder Parachinone der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht sicher festgestellt. Man betrachtet dieselben entweder als Benzolderivate und nimmt alsdann die Sauerstoffatome untereinander gebunden an, oder als p-Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketongruppen.

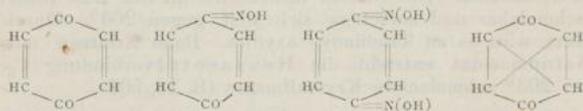
Die erste Anschauung vergleicht die Parachinone, die in der That kräftige Oxydationsmittel sind, mit den Superoxyden. Bei der Reduction

gehen die Parachinone nicht in p-Diglycole der p-Dihydrobenzole, sondern in p-Dioxybenzole, in die sog. Hydrochinone, in wahre Benzolderivate über. Auch durch Einwirkung von PCl_5 wird jedes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Der Hyperoxydformel der Parachinone steht die p-Diketoneformel gegenüber, für welche die Bildung eines Monoxims und eines Dioxims als Grund angeführt wird, sowie die Addition von 2Br und 4Br an Parachinon (J. pr. Ch. [2] 42, 61; B. 23, 3141). Als Chinonmonoxim fassen die meisten Chemiker das Nitrosophenol (S. 139) auf. Phenylhydrazine der p-Chinone hat man nicht erhalten können, da das Phenylhydrazin von den p-Chinonen oxydirt wird (B. 18, 786). Die verschiedenen Formeln für das gewöhnliche Chinon und seine Oxime sind folgende:



Hyperoxydformel

(1867 Graebe, Z. f. Ch. N. F. 3, 39)



Ketonformel

Chinonmonoxim

Chinondioxim

Ketonformel

(Fittig, A. 180, 23)

Nitrosophenol

(Claus, J. pr. Ch. [2] 37, 461)

Trotzdem die zweite Reihe von Formeln, welche zur Zeit vor der ersten Reihe bevorzugt wird, die Chinone als dihydroaromatische Verbindungen erscheinen lässt, schien es zweckmässig, die Chinone im Anschluss an die Oxybenzole, mit denen sie genetisch eng verknüpft sind, abzuhandeln.

Chinon, *Benzochinon* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, Schmp. 116° , ist zuerst 1838 von Woskresensky durch Oxydation von *Chinasäure* (s. d.), einer Hexahydrotetraoxybenzoesäure, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Woskresensky nannte den Körper *Chinoyl*, den Namen Chinon schlug Berzelius vor (Berz. Jahresb. 19, 407).

Das Chinon entsteht aus Hydrochinon oder p-Dioxybenzol (S. 150) mit Eisenchlorid und aus vielen p-Derivaten des Benzols durch Oxydation, meist mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so aus p-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, p-Amidoazobenzol, p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamidodiphenyl oder Benzidin. Man stellt es durch Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure dar nach Nietzki's Vorschrift (B. 20, 2283). Auch durch Oxydation von *Chinit* (s. d.) ist es erhalten worden.

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen. Es riecht eigenthümlich durchdringend stechend und sublimirt leicht. Es greift die Haut an. Mit Wasserdampf ist es flüchtig und in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Sonnenlicht wird es verändert, mit Benzaldehyd geht es im Sonnenlicht in *Dioxybenzophenon* (s. d.)

über (vgl. I, 68). Schweflige Säure oder Zink und Salzsäure reduciren es zunächst zu Chinhydron, einem Additionsproduct von Chinon und Hydrochinon, das mit nascirendem Wasserstoff Hydrochinon giebt.

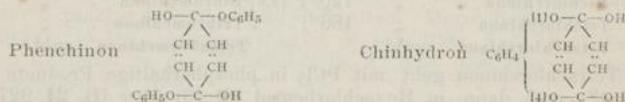
Auch andere Phenole vereinigen sich leicht additionell mit Chinon (s. u.). Durch conc. Salpetersäure wird es in der Kälte gelöst, in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure zersetzt. Mit Brom vereinigt sich Chinon zu Chinondi- und Chinontetrabromid, Schmp. 86° und Schmp. 170–175°. Die dem Chinontetrabromid entsprechende Wasserstoffverbindung, das *p*-Diketohexamethylen (s. d.), ist von *Succinylbernsteinsäureester* (I, 435) ausgehend erhalten worden.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chinon in *p*-Dichlorbenzol (S. 43), Hydroxylaminchlorhydrat in *Chinonmonoxim* oder *Nitrosophenol* (S. 139) und *Chinondioxim* (S. 161). Durch Phenylhydrazin wird es zu Hydrochinon reducirt. Mit Anilin giebt das Chinon *Dianilidochinon*, *Dianilidochinonanil* und *Dianilidochinondianil*.

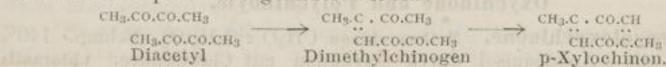
Phenoladditionsproducte des Chinons (A. 215, 134). **Phenochinon** $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5OH$, Schmp. 71°, bildet sich durch Addition von Chinon und Phenol. Es ist leicht flüchtig, krystallisirt in rothen Nadeln und wird durch Kalilauge blau, durch Barytwasser grün gefärbt.

Chinhydron $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ wird durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, und wird durch fortgesetzte Oxydation in Chinon, durch Reduction schliesslich in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht und löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon.

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht vielleicht den folgenden Formeln (B. 28, 1615):



Homologe *p*-Chinone. Die homologen *p*-Chinone entstehen 1) durch Oxydation der entsprechenden *p*-Dioxybenzole oder Hydrochinone, schon mit Eisenchlorid, der entsprechenden *p*-Diamine, *p*-Amidophenole, wie Amidthymol und mancher anderen zur Parareihe gehörigen Disubstitutionsproducte mit Eisenchlorid, Chromsäure oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. 2) Aber auch Monosubstitutionsproducte der Alkylbenzole liefern besonders bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Chinone, vor allem Amido- und Oxyalkylbenzole oder Alkylphenole, so entsteht aus *o*-Toluidin: **Toluochinon**, aus Thymol und Carvacrol: **Thymoquinon** oder **Thymoöl**. Manchmal wird sogar zu Gunsten der *p*-Chinonbildung eine Alkylgruppe verdrängt und durch Sauerstoff ersetzt, z. B. bei der Oxydation von Amidomesitylen (B. 18, 1150) zu *m*-Xylochinon und von Pseudocumidin zu *p*-Xylochinon. 3) *p*-Xylochinon und Durochinon wurden synthetisch durch Einwirkung von Alkalilauge auf die aliphatischen *a*-Diketone: **Diacetyl** und **Acetylpropionyl** (I, 316; II, 25) gewonnen, wobei zunächst sog. **Chinogene** und dann die *p*-Chinone gebildet werden:



Das *p*-Xylochinon oder **Phloron** findet sich auch im Buchenholztheer.

Eigenschaften. Die homologen p-Chinone sind ihrem Urbilde, dem Benzochinon, sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt, riechen ähnlich wie Chinon, sublimieren leicht und verhalten sich chemisch wie p-Benzochinon. Sie bilden Chinhydrone (S. 157), lassen sich durch schweflige Säure leicht zu p-Hydrochinonen (S. 151) reducieren, bilden mit Hydroxylamin: Nitrosophenole (S. 139) und Chinondioxime (S. 161) u. s. w.

Toluchinon . . .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,5]\text{O}_2$. . .	Schmp. 67°.
o-Xylochinon . . .	$(\text{CH}_3)_2[1,2]\text{C}_6\text{H}_2[3,6]\text{O}_2$. . .	55°.
m-Xylochinon . . .	$(\text{CH}_3)_2[1,3]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$. . .	102°.
p-Xylochinon . . .	$(\text{CH}_3)_2[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$. . .	123°.
Pseudocumochinon	$(\text{CH}_3)_3[1,2,4]\text{C}_6\text{H}[3,6]\text{O}_2$. . .	11° (B. 27, 1430).
Darochinon . . .	$(\text{CH}_3)_4[1,2,4,5]\text{C}_6[3,6]\text{O}_2$. . .	111° (B. 21, 1420).
Thymochinon . . .	$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$. . .	45°, Sdep. 232°.

Lässt man eine ätherische Lösung von Thymochinon im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich Polythymochinon, Schmp. 200°, aus (B. 18, 3195).

Halogensubstituierte Chinone entstehen durch Substitution der Chinone und durch Oxydation halogensubstituierter Hydrochinone (S. 152).

Ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon: *Chloranil* genannt, goldglänzende Blättchen, entsteht aus vielen Benzolabkömmlingen, wie Anilin, Phenol, Isatin (s. d.), bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Das Chloranil wurde als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen verwendet. Man trennt Tri- und Tetrachlorchinon von einander unter Benutzung der Unlöslichkeit des Tetrachlorhydrochinons in Wasser. Aus dem Chlorhydrochinon gewinnt man durch Oxydation mit Salpetersäure die Chlorchinone (A. 146, 9; 210, 145; 234, 14):

Monochlorchinon	Schmp. 57°;	Monobromchinon	Schmp. 55°.
[2,5]-Dichlorchinon . . .	159°;	[2,5]-Dibromchinon . . .	188°.
[2,6]-Dichlorchinon . . .	120°;	[2,6]-Dibromchinon . . .	122°.
Trichlorchinon . . .	166°;	Tribromchinon . . .	147°.
Tetrachlorchinon	subl.	Tetrabromchinon	subl.

Tetrachlorchinon geht mit PCl_5 in phosphorhaltige Produkte C_6Cl_5 , OPOCl_2 (?) und dann in Hexachlorbenzol (S. 43) über (B. 24, 927). Es addirt 2 Chloratome und liefert *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* (S. 29), das sich mit Natronlauge in Dichlormaleinsäure und Trichloräthylen spaltet. Mit Kalilauge liefern Trichlorchinon und Tetrachlorchinon: chloranilsaures Kalium (S. 159), Tribrom- und Tetrabromchinon: bromanilsaures Kalium.

Nitrochinon $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$, Zersetzungspunkt 206°, gelbe schillernde Kryställchen, aus 2-Nitro-p-amidophenol $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3[4]\text{NH}_2[1]\text{OH}$ durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Fast unlöslich in Wasser, mit dessen Dämpfen es nicht flüchtig ist, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es färbt die Haut schwarz (B. 28, 1386).

Amidochinone. Aus der Chloranilsäure (s. d.) wurde das Chloranilamid $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$ erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse alkoholische Lösung von Chinon bildet sich neben Hydrochinon: Dianilidochinon, Dianilidochinonanil und -dianil (S. 162) und 2,5-Dioxy-1,4-chinon (S. 159).

Oxychinone und Polychinoyle.

Benzoloxychinone. Methoxychinon $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$, Schmp. 140°, entsteht aus o-Amidoanisol durch Oxydation mit Chromsäure. Chloranil-

aminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$ aus Chloranil. 2,6-Dimethoxychinon $(CH_3O)_2[2,6]C_6H_2O_2$, Schmp. 249°, aus Trimethylpyrogallol und Trimethylphloroglucin (S. 154) durch Oxydation (B. 26, 784). 2,5-Dioxychinon $(HO)_2[2,5]C_6H_2O_2$ entsteht aus Dioxychinoncarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Diamidoresorcin durch Oxydation in alkoholischer Lösung (B. 21, 2374; 22, 1285) und aus Dianilidochinon mit verd. Schwefelsäure (B. 23, 901). Schwarzbraune Krystalle, die über 185° sublimiren. Durch Behandlung mit Zinnchlorür geht es in sym. Tetraoxybenzol (S. 154), mit Anilin in Dianilidochinon (s. o.) über.

Substitutionsproducte des 2,5-Dioxychinons sind von Tetrachlor- und Tetrabromchinon ausgehend erhalten worden, in denen zwei Halogenatome sich mit grösserer Leichtigkeit austauschen als Halogenatome der Halogenalkyle.

Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$, röthliche, glänzende Schuppen, wird durch Säuren aus dem chloranilsauren Kallium $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$ abgeschieden, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das chloranilsaure Kalium entsteht sowohl aus Tri- als aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Kalilauge. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor auf Chloranilsäure entstehen Tri- oder Tetrachlortetraketohexamethylen, die leicht unter Zwischenbildung unbeständiger Oxysäuren in Trichlor- und Tetrachlortriketopentamethylen übergehen (B. 25, 827, 842).

Bromanilsäure $C_6Br_2(OH)_2O_2$ entspricht der Chloranilsäure und liefert mit Brom ähnliche Umwandlungsproducte wie die Chloranilsäure (s. o.) mit Chlor.

Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$, goldgelbe Nadeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei 170°. Sie wird aus Hydrochinon und Chinon durch salpetrige Säure, aus Chloranil mit Natriumnitrit, aus Terephtalsäure und Dioxychinontereptalsäure durch rauchende Salpetersäure erhalten. Durch Reduction geht die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol (S. 155) über, das den Uebergang von dem Chloranil zu dem Trichinoyl (s. u.) und dem Hexaoxybenzolkalium ermöglicht (S. 160).

Amidoanilsäure, Diamidodioxychinon $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$, rothblaue Nadeln, aus Diamidotetraoxybenzol (S. 155) durch Oxydation an der Luft oder durch salpetrige Säure (B. 21, 1850).

Euthiochronsäures Kali $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$ s. Dichlordihydrochinondisulfosäure (S. 152).

Tetraoxychinon, früher Dihydrocarboxylsäure genannt, $C_6(OH)_4O_2$, schwarze Nadeln mit grünem Metallschimmer, entsteht aus Hexaoxybenzol durch Oxydation der wässrigeren Lösung an der Luft (B. 18, 507, 1837) und aus Diamidodioxychinon (s. d.) beim Kochen mit Salzsäure, sowie aus Inosit (s. d.) mit conc. Salpetersäure. Es ist eine zweibasische Säure.

Polychinoylverbindungen. Wie bei dem Benzochinon (S. 156) erwähnt wurde, hatte Woskresensky diesen Körper ursprünglich *Chinoyl* genannt. In etwas anderem Sinne führten Nietzki und Benckiser diesen Namen ein, nämlich für die Chinongruppe O_2 , als sie im Dioxydichinoylbenzol und im Trichinoylbenzol Körper entdeckten, die mehr als eine Chinongruppe O_2 enthielten. Der Einfachheit wegen kürzten sie diese Namen ab in Dioxydichinoyl und Trichinoyl.

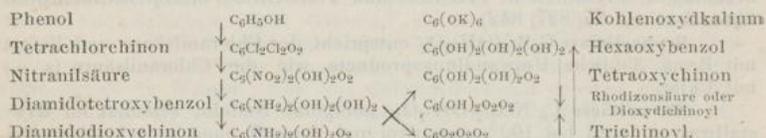
Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure $C_6(OH)_2O_2 \cdot O_2$, entsteht durch Reduction von Trichinoyl mit wässriger schwefliger Säure (B. 18, 513). Es

bildet farblose, in Wasser leicht lösliche und zersetzliche Blättchen. Das Kaliumsalz $C_6(OK)_2 \cdot O_2 \cdot O_2$, aus der Säure mit Potasche darstellbar, bildet sich auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (S. 155) mit Alkohol. Dunkelblaue in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln (B. 18, 1838).

Die Rhodizonsäure enthält wahrscheinlich die 4 Chinonsauerstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffatomen 1,2,3,4 und nicht 1,2,4,5, was aus dem Verhalten ihres Spaltungsproductes, des Krokonsäuredihydrürs (s. u.), folgt, das kein *Azin* bildet, und aus der Thatsache, dass die Rhodizonsäure mit einem *o*-Diamin wie Toluylendiamin nur ein *Monazin* bildet. Bei 1,2,4,5-Stellung der Chinonsauerstoffatome hätte man erwarten müssen (B. 23, 3140), dass ein Diazin entstände.

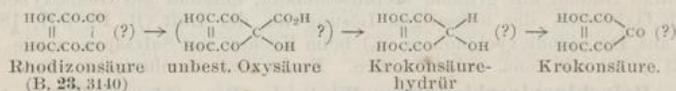
Trichinoyl $C_6O_6 + 8H_2O$, ist wahrscheinlich *Hexaketoexamethylen* (B. 20, 322). Es bildet sich bei der Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetraoxybenzol (S. 155) mit Salpetersäure. Weisses mikrokristallinisches Pulver (B. 18, 504). Es schmilzt gegen 95° und giebt Wasser und CO_2 ab; ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf 90° . Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 155), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon $C_6(O_2)(OH)_4$ oxydirt (s. o.).

Die genetischen Beziehungen des Kohlenoxydkaliums zu dem Phenol, wurden von Nietzki und Benckiser 1885 entdeckt. Vgl. das folgende Schema:



Anhang. Aus dem Trichinoyl und dem Dioxydichinoyl, sowie einigen hexasubstituirten Benzolderivaten, aus denen sich diese Polychinoylverbindungen leicht bilden, dem Hexaoxybenzol, dem Diamidotetraoxybenzol u. a. entstehen leicht pentacarbo-cyclische Verbindungen, die daher im Anschluss an die Polychinoyle abgehandelt werden sollen (S. 8, 9):

Krokonsäuresäurehydrür $C_5H_4O_5$ bildet sich, wenn man die Rhodizonsäure mit überschüssiger Alkalilauge, oder die Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Sie ist durch ihr Baryumsalz $C_5H_2BaO_5 + 2H_2O$ gekennzeichnet. Ihre Entstehung ist wohl auf den Zerfall einer unbeständigen Oxyssäure zurückzuführen, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf zwei miteinander verbundene CO Gruppen der Rhodizonsäure entsteht (vgl. Benzilsäureverschiebung I, 46; II, 28):



Krokonsäure $C_5O_3(OH)_2 + 3H_2O$, schwefelgelbe Blätter, sie verliert das Krystallwasser bei 100° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie bildet sich durch alkalische Oxydation aus Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetraoxybenzol u. a. m., wobei als Zwischenkörper Krokonsäurehydrür auftritt, das leicht in Krokonsäure selbst übergeht. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Krokonsäure: $C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2$. Kaliumsalz $C_5O_5K_2 + 3O_2O$ orangegelbe Nadeln, daher der Name von *κρόκος* Safran (Gmelin 1825).

Leukonsäure, [Pentaketocyclopentan] $C_5O_5 + 4H_2O$, kleine farblose Nadeln. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Leukonsäure wird durch Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor erhalten und wird durch schweflige Säure wieder zu Krokonsäure reducirt, sie steht zur Krokonsäure in demselben Verhältniss wie die Rhodizonsäure zum Trichinoyl. Pentoxim $C_5(:NOH)_5$, Zersetzungspunkt 172° , ist isomer mit Knallsäure, Cyansäure, Cyanursäure und geht durch Reduction in Pentamidopentol $C_5H(NH_2)_5$ über (B. 22, 916).

Homologe Oxychinone wurden aus halogensubstituirten homologen Chinonen mit Alkalilauge und aus Amido- oder Anilidochinonen durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. Dianilidotoluchinon, Schmp. 232° , giebt Anilidooxytoluchinon, Zersetzungspunkt 250° und Dioxytoluchinon $CH_3C_6H(OH)_2O_2$, Schmp. 177° (B. 16, 1559).

Oxythymochinon $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH)_2O_2$, Schmp. 166° aus Brom- oder Methylamidothymochinon. Dioxythymochinon, Schmp. 213° (B. 14, 95).

Wahrscheinlich gehört auch die in der Wurzel von *Trixis pipit-zahuac* vorkommende Pipitzahoinsäure $C_{15}H_{19}(OH)_2O_2$, Schmp. 103° , zu den homologen einkernigen Oxychinonen. Sie erinnert in ihrem Verhalten an das Oxythymochinon. Oxypipitzahoinsäure $C_9H_{18}:C_6(OH)_2O_2$ (?), Schmp. 138° (A. 237, 90).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone.

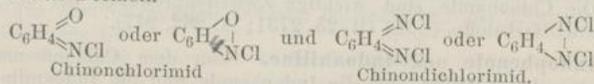
Die Chinonsauerstoffatome können durch $N(OH)$, NCl , NH , NC_6H_5 und ähnliche Gruppen vertreten werden.

Chinondioxime. Bei den p-Nitrosophenolen (S. 139) und bei der Erörterung der Fittig'schen Diketonformel für das p-Chinon wurde darauf hingewiesen, dass viele Chemiker in den p-Nitrosophenolen, die man auch aus den p-Chinonen durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält, die Monoxime der p-Chinone sehen. In der That gehen die p-Nitrosophenole durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in die p-Chinondioxime über. Natürlich kann man die beiden Körperklassen auch gemäss der Hyperoxydformel der p-Chinone constituirt auffassen (S. 156).

Die Chinondioxime geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen. Durch Oxydation an der Luft in alkalischer Lösung gehen sie in p-Dinitrosobenzole (S. 154), durch Salpetersäure in p-Dinitrobenzole (S. 151) über (B. 21, 428).

p-Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$ farblose oder gelbe Nadeln, zersetzt sich gegen 240° . Toluchinondioxim verpufft bei 220° (B. 21, 679). p-Xylochinondioxim, Schmp. gegen 272° (B. 20, 978). Diisonitrosoresorcin liefert mit Hydroxylamin ein Dichinoyltetroxim (B. 23, 2816, 3139).

Chinonchlorimide sind entweder als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen Sauerstoff durch die Gruppe $-NCl$ vertreten ist, entsprechend den Formeln



Sie entstehen aus den p-Amidophenol- oder p-Phenylendiaminchlorhydraten durch Oxydation mit wässriger Chlorkalklösung und gehen durch Reduction wieder in p-Amidophenole oder p-Phenylendiamine über. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (s. u.).

Chinonchlorimid $O[1]C_6H_4[4]NCl$, Schmp. 85^o, bildet goldgelbe Krystalle, riecht chinonartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Salmiak (J. pr. Ch. [2] 23, 435).

Chinondichlorimid $C_6H_3[1,4](NCl)_2$, Nadeln, die bei 124^o verpuffen (B. 12, 47).

Trichlorchinonchlorimid, Schmp. 118^o (J. pr. Ch. [2] 24, 429).

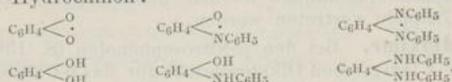
Dibromchinonchlorimid, Schmp. 80^o (B. 16, 2845).

Diamidochinonimid $(NH_2)_2C_6H_2(O)(NH)$ oder **Amidodimidophenol** $(HO)(NH_2)C_6H_2(NH)_2$, aus Triamidophenol (S. 142) (A. 215, 351).

p-Chinonanile. Diese Verbindungen leiten sich vom Chinon durch Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome durch die Phenylimidogruppe ab.

Chinonphenylimid, **Chinonmonanil** $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5$, Schmp. 97^o, feuerrothe Krystalle, entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit HgO in Benzollösung und geht durch Reduction in dasselbe über (B. 21, R. 434).

Diphenyl-p-azophenylen, **Chinondianil** $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NC_6H_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NC_6H_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_5$, Schmp. 176—180^o, wird durch Oxydation von Diphenylamin (S. 65) und Diphenyl-p-phenylendiamin (B. 21, R. 656) erhalten. Durch Reduction geht das Chinondianil in Diphenyl-p-phenylendiamin über. Beide Anile stehen zu den entsprechenden Diphenylaminabkömmlingen in ähnlicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon:



In dem Benzolrest von Chinonanil und Chinondianil lassen sich ebenso leicht zwei Phenylamidogruppen einführen wie in das Chinon selbst, aus dem, wie früher (S. 158) erwähnt wurde, beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin: **Dianilidochinon** neben Hydrochinon entstehen. Ist nämlich bei dieser Reaction Essigsäure (B. 18, 787) zugegen, so bildet sich **Dianilidochinonanil** $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$, Schmp. 202^o, braunrothe Nadeln, das auch beim Erwärmen von Chinonmonanil mit Anilin neben p-Oxydiphenylamin (B. 21, R. 656) und bei der Oxydation von Anilin mit H_2O_2 in schwach saurer Lösung (B. 25, 3574) auftritt.

Dianilidochinondianil, **Azophenin** $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$, Schmp. 241^o, granatrothe Blättchen, entsteht 1) wenn man Chinondianil mit Anilin erwärmt, neben Diphenyl-p-phenylendiamin (B. 21, R. 656), 2) beim Zusammenschmelzen von Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. 21, 683); 3) aus Amidoazobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodiphenylamin durch Einwirkung von Anilin (B. 20, 2480). Durch Erhitzen wird es in **Fluorindin** umgewandelt (B. 23, 2791).

Die Chinonanile sind wichtige Zwischenproducte bei der Bildung der **Indulinfarbstoffe** (s. d.) (B. 25, 2731; A. 262, 247).

Indophenole und **Indoaniline**. Von dem Chinonmonanil oder Chinonphenylimid leiten sich die Indophenole und die Indoaniline in der Weise ab, dass das p-Wasserstoffatom der Anilgruppe durch eine OH oder eine NH_2 Gruppe ersetzt ist. Die Indophenole und Indoaniline sind Farbstoffe. Wie viele Farbstoffe werden sie durch Addition von Wasserstoff entfärbt, es entstehen Leukoverbindungen, p-disubstituierte Diphenylamine.

Indophenole entstehen 1) durch Einwirkung von Phenolen auf Chinonchlorimid; 2) durch Oxydation des Gemenges eines p-Amidophenols mit einem Phenol. Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Charakter. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Chinonphenolimid $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$ entsteht auch aus *Phenolblau* (s. u.)

durch Erhitzen mit Natronlauge (B. 18, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden. Durch Reduction geht es in das farblose p-Dioxydiphenylamin über.

Dibromchinonphenolimid $C_6H_2Br_2 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{O} \end{matrix}$, aus Dibromchinonchlorimid,

ist beständiger als das Chinonphenolimid. Dunkelrothe metallglänzende Prismen, die sich in Alkohol und Aether mit fuchsinrother Farbe lösen. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

Indoaniline bilden sich 1) durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung; 2) durch Einwirkung von Nitroso- und Nitrodimethylanilin auf Phenol in alkalischer Lösung, namentlich in Gegenwart von Reduktionsmitteln (1879 Witt); 3) durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Phenol, oder eines p-Amidophenols mit einem primären Monamin in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron (1877 Nietzki).

Die Indoaniline sind schwache Basen. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren, mit denen sie zunächst farblose Salze bilden, werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction: Aufnahme von 2H Atomen, werden sie in ihre Leukoverbindungen: Amidoxydiphenylamine (S. 162) übergeführt, welche in Alkalien löslich sind und leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können, in alkalischer Lösung schon durch Luft. Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkalilöslichen Leukokörper übergeführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation, an der Luft oder mit Kaliumbichromat, wird dann der Farbstoff entwickelt.

Chinonanilinimid $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$, ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird.

Chinondimethylanilinimid, Phenolblau $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{O} \end{matrix}$, aus as-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimid verwandelt.

Indamine. Von den Indoanilinen leiten sich die Indamine ab durch Ersatz des Chinonsauerstoffatoms durch die Imido- oder Alkylimidogruppe. Sie sind also Abkömmlinge des nicht bekannten Chinondiimids und stehen in naher Beziehung zu p-Diamidodiphenylamin, das durch Reduction aus dem einfachsten Indamin entsteht und die Leukoverbindung dieses Indamins ist.

Die Indamine entstehen: 1) durch Oxydation in neutraler Lösung und in der Kälte des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Anilin (Nietzki); 2) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline oder m-Diamine (Witt). Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbestän-

digkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenproducte bei der Fabrikation der *Thionin*- und *Safraninfarbstoffe*, in welche sie leicht übergeführt werden können, von Bedeutung (B. 16, 464).

Phenylenblau $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{matrix} C_6H_4NH_2$ oder $N \begin{matrix} \diagdown C_6H_4NH_2 \\ \diagup C_6H_4-NH \end{matrix}$ wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylchlorid ist das

Dimethylphenylengrün, Bindschedler's *Grün* $N \begin{matrix} \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagup C_6H_4=N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$, das durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet wird. Seine Salze lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylanilin zerersetzt (B. 16, 865; 17, 223). Beim Stehen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (S. 163) (B. 18, 2915).

Toluylenblau $C_{12}H_{16}N_4 = N \begin{matrix} \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagup C_7H_5(NH_2).NH \end{matrix}$, entsteht aus gew. m-Toluylendiamin (S. 181) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in den Azinfarbstoff *Toluylenroth* (s. d.) verwandelt.

Der genetische Zusammenhang der Indamine mit den Indoanilinen und dem Indophenol ergibt sich aus der Möglichkeit das einfachste Indoanilin in das Chinonaminimid und dieses in das Chinonphenolimid umzuwandeln (Möhlau B. 16, 2843; 18, 2915).

Vertreter der Indophenole, Indoaniline und Indamine, welche den Naphtalinrest enthalten sind ebenfalls in grösserer Anzahl bekannt geworden und manche, wie das *Naphtolblau* (s. d.) oder „*Indophenol*“, haben technische Verwendung gefunden (B. 18, 2916).

9. Die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

In den vorhergehenden Abschnitten der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Körperklassen behandelt, welche entstehen, wenn man die Wasserstoffatome des Benzols selbst oder des Benzolrestes der Alkylbenzole durch die Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt: Die *Halogen*-substitutionsproducte (S. 41—47), die *stickstoff*haltigen Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 47—118), aromatische *Phosphor*-, *Arsen*-, *Antimon*-, *Wismuth*-, *Bor*- und *Silicium*- und *Zinn*-verbindungen (S. 118—119), die *Phenylmetall*verbindungen (S. 119), die *Sulfosäuren* und ihre Verwandten (S. 120—127), die *Phenole* (S. 127 bis 155), die *Chinone* (S. 155—164).

An diese Verbindungen reihen sich die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Alkylgruppen aus den Alkylbenzolen entstehenden Körperklassen. Wie bei den aliphatischen Substanzen werden die sauerstoffhaltigen Umwandlungsproducte als die Hauptverbindungen betrachtet. Auf jede Klasse derselben folgen die zugehörigen Halogen-, Schwefel- und Stickstoff-haltigen Verbindungen, bei denen sämmtliche, oder ein Theil der in den Hauptverbindungen mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an die genannten Elemente gebunden sind. An die Spitze treten, wie bei den aliphatischen Verbindungen, die Körper, bei denen ein Kohlenstoffatom einer Alkylseitenkette mit Sauerstoff verbunden ist:

1a) *Die einwerthigen aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.*

Natürlich zeigen die Verbindungen, soweit es die reactionsfähigen aliphatischen Reste angeht, grosse Aehnlichkeit mit den einwerthigen aliphatischen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten (I, 110), woran die Benennung und Auffassung als *Phenylsubstitutionsproducte* aliphatischer Substanzen erinnert (S. 15).

Jeder dieser Alkylbenzol-Abkömmlinge bildet einen Ausgangskörper, von dem sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Phenylrestes in ähnlicher Weise wie vom Benzol selbst zahlreiche Abkömmlinge ableiten. Im Allgemeinen werden die Benzolrestsubstitutionsproducte der *Phenylfettkörper*, sofern sie erwähnenswerth sind, im Anschluss an die betreffenden Hauptverbindungen angeführt. Nur die im Benzolrest hydroxylirten Abkömmlinge der einwerthigen aromatischen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die gleichzeitig den Charakter der Phenole zeigen, werden als

1b) *Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte* für sich zusammengestellt.

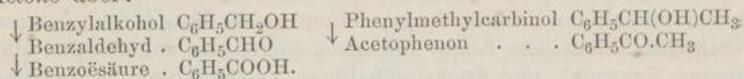
Hierauf folgen: 2) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.* Den Schluss dieses Abschnittes bilden: 3) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.*

1 a. Einwerthige aromatische Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwerthige aromatische Alkohole.

Durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Alkylrest eines Alkylbenzols leiten sich die *wahren Alkohole* der Benzolklasse ab:

primäre, secundäre und tertiäre. Durch Oxydation gehen die primären Alkohole in *Aldehyde* und *Carbonsäuren*, die secundären in *Ketone* über:

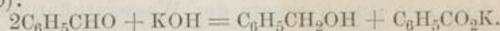


Bildungsweisen. Die Aehnlichkeit des Benzylalkohols und seiner Homologen mit dem Aethylalkohol kommt zunächst in den Bildungsweisen beider Körperklassen zum Ausdruck: 1) Durch Verseifung der in einer Seitenkette monohalogen substituirt Alkylbenzole, der Halogenwasserstoffsäureester der Benzylalkohole, wie Benzylchlorid, mit Wasser allein (A. 196, 353), mit Wasser und Bleioxyd (A. 143, 81), oder mit Potaschelösung, sowie durch Ueberführung der Chloride in Acetate und Verseifen der letzteren entstehen Benzylalkohole (I, 289).

2) Aus primären Aminen, den Reductionsproducten aromatischer Säurenitrile durch salpetrige Säure, z. B. Cumo- und Hemimellibenzylalkohol.

3) Aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen durch Reduction mit nasirendem Wasserstoff.

4) Abweichend von den einwerthigen Paraffinalkoholen entstehen die Benzylalkohole durch Behandlung der Aldehyde mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge (B. 14, 2394) neben der entsprechenden Carbonsäure (I, 290):



5) Aus Amiden aromatischer Carbonsäuren, die das Carboxyl am Benzalkern enthalten durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. 24, 173).

6) Durch Reduction ungesättigter Alkohole: Zimmtalkohol $C_6H_5CH=CH.CH_2OH$ geht in Hydrozimmtalkohol $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2OH$ über (vgl. Allylalkohol I, 134).

7) Kernsynthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Säurechloride: Phenylacetylchlorid und Zinkmethyl geben Benzylidimethylcarbinol (vgl. I, 115).

Benzylalkohol, Phenylcarbinol, [Phenmethylol] $C_6H_5CH_2OH$, Sdep. 206°, sp. Gew. 1,062 (0°), ist isomer mit den Kresolen (S. 131). Er findet sich als Benzoë- und Zimmtsäurebenzylester im *Peru-* und *Tolubalsam* und im *Storax* (A. 169, 289). Er entsteht nach den oben angegebenen Bildungsweisen 1), 2), 3), 4) aus Benzylchlorid, Benzaldehyd und Benzamid, von denen die Reactionen 1) und 3) als Darstellungsmethoden benutzt werden. Der Benzylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch riecht und sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoëssäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird die OH Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoëssäure und Toluol.

Geschichte. Bereits 1832 hatten Liebig und Wöhler im Ver-

laufe ihrer berühmten Untersuchung über das Radical Benzoyl den Benzylalkohol als Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Benzaldehyd unter Händen (A. 3, 254, 261). Entdeckt wurde der Benzylalkohol beim Studium dieser Reaction erst 1853 von Cannizzaro.

Homologe Benzylalkohole. Die primären Alkohole wurden meist nach den Methoden 1), 2), 3), 4) dargestellt, der Hydrozimmtalkohol nach Methode 6), die secundären nach Methode 1) oder durch Reduction der Ketone nach Methode 3), der eine bekannte tertiäre Alkohol wurde nach Methode 7) erhalten.

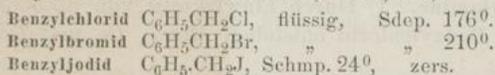
Methylbenzylalkohole:

		Schmp.	Sdep.	
o-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	34°	223°	(B. 24, 174).
m-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	flüss.	217°	(B. 18, R. 66).
p-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	59°	217°	(A. 124, 255).
2,4-Dimethylbenzylalkoh.	$(\text{CH}_3)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$	22°	232°	(B. 21, 3085).
3,5-Mesitylalkohol . . .	$(\text{CH}_3)_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$	flüss.	220°	(B. 16, 1577).
2,4,5-Cumobenzylalkohol .	$(\text{CH}_3)_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$	168°	—	} (B. 24, 2411).
3,4,5-Hemimellitbenzylalkoh.	$(\text{CH}_3)_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$	78°	—	
Mellitalkohol . . .	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{OH}$	160°	—	(B. 22, 1217).

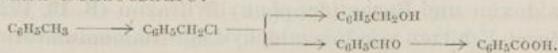
Von anderen Homologen seien erwähnt: Phenylaethylalkohole: Benzylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 212° (B. 9, 373). Phenylmethylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Sdep. 203° (B. 7, 141).

Phenylpropylalkohole: Hydrozimmtalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 235°, aus seinem Zimmtsäureester, der sich im Storar findet (A. 188, 202). Benzylmethylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, Sdep. 215°. Phenylaethylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, Sdep. 221°. Benzylmethylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 21°, Sdep. 225°. p-Cuminalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 246°, liefert beim Kochen mit Zinkstaub Cymol.

Abkömmlinge der Benzylalkohole. Halogenwasserstoffsäureester: Benzylchlorid und Benzylbromid entstehen durch Einwirkung von Chlor oder Brom (S. 45) auf siedendes Toluol (Beilstein, A. 143, 369). Benzylchlorid, -bromid und -jodid bilden sich aus Benzylalkohol und Halogenwasserstoffsäuren, Benzyljodid auch aus Benzylchlorid mit Jodkalium (A. 224, 126):



Benzylchlorid, isomer mit den drei Chlortoluolen (S. 46), ist ein wichtiges Reagens, mit dessen Hilfe zahlreiche Abkömmlinge des Benzylalkohols dargestellt wurden, denn sein Chloratom ist leicht des doppelten Austausch fähig. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol über, mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd und Benzoesäure:



Aether aus Benzylchlorid mit Natriumalkoholaten: Benzylmethyläther, Sdep. 168°. Aethyläther, Sdep. 185°. Benzyläther $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$, Sdep. 256°, aus Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid (A. 241, 374). Methylen-

dibenzyläther $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (A. 240, 200). Benzylarabosid $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 172° (B. 27, 2482). Benzylphenyläther, Schmp. 39° , Sdep. 287° .

Homologe Benzylchloride. α -Chloräthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$, Sdep. 194° . (ω -) β -Chloräthylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, Sdep. 93° (17 mm). *o*-, *m*-, *p*-Methylbenzylchlorid $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ siedeln bei 198° , 195° und 192° . α -Chlorpropylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ und β -Chlorpropylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ siedeln bei etwa 203 – 207° unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von α -Phenylpropylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}_3$ und Allylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

Benzylphosphate: Mono- Schmp. 78° , Di- flüssig, Tri- Schmp. 64° (A. 262, 211).

Carbonsäureester. Benzylacetat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3$, Sdep. 106° . Dibenzylacetalat $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.CO})_2$, Schmp. 80° .

Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzylalkohols entstehen auf ähnliche Weise wie die Schwefelverbindungen der Fettalkohole (I, 147).

Benzylsulfhydrat, *Benzylmercaptan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$, Sdep. 194° , sp. Gew. 1,058 (20°), lauchartig riechende Flüssigkeit (A. 140, 86).

Benzylsulfid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$, Schmp. 49° , giebt bei der trockenen Destillation *Stilben* (s. d.), *Stilbensulfid*, *Dibenzyl* (s. d.), *Thionessal* oder *Tetraphenylthiophen* (s. d.) und Toluol (A. 178, 371).

Benzyldisulfid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$, Schmp. 71° (B. 20, 15), aus Benzylsulfhydrat schon durch Oxydation an der Luft (A. 136, 86).

Benzyldimethylsulfidjodid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, orangeroth (B. 7, 1274).

Benzylsulfoxyd $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}$, Schmp. 133° , aus Benzylsulfid durch Salpetersäure (B. 13, 1284).

Benzylsulfon $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$, Schmp. 150° , aus Benzylsulfoxyd mit MnO_4K in Eisessig (B. 13, 1284).

Benzylsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, zerfliessliche Krystallmasse, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Ihr Kaliumsalz wird durch Kochen von Kaliumsulfid mit Benzylchlorid erhalten. Chlorid, Schmp. 92° (B. 13, 1287).

Benzylunterschweflige Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$, Schmp. 74° (B. 23, R. 284).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzylalkohole. Phenylnitromethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, Sdep. 225 – 227° (B. 19, 1145; 24, 3867; 27, 2738; 28, 202 Anm.), aus Benzalptalid.

Benzylamine. 1) Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen *Mono*-, *Di*- und *Tribenzylamin* (B. 23, 2971):

Benzylamin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sdep. 187° .
Dibenzylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$	" 300° .
Tribenzylamin	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$	Schmp. 91° .

Auch die meisten anderen Bildungsweisen des Benzylamins sind Reactionen, die bereits bei den primären Alkylaminen abgehandelt wurden. Benzylamin wird erhalten: 2) durch Reduction von Benzaldoxim und Benzylidenphenylhydrazon (B. 19, 1928, 3232); 3) und 4) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat oder Formamid (B. 19, 2128; 20, 104) neben Di- und Tribenzylamin; durch Reduction 5) von Benzonitril (B. 20, 1709) und 6) von Benzothiamid (B. 21, 51); durch Verseifen 7) von Benzylisocyanat oder Benzyl-

carbonimid $C_6H_5CH_2NCO$ (B. 5, 692), und 8) von Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ (B. 12, 1297); 9) durch Destillation aus Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$ (B. 14, 1969) und 10) aus α -Toluylsäureamid durch Brom und Alkalilauge.

Benzylamin ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die CO_2 aus der Luft anzieht, eine weit stärkere Base, als die mit ihm isomeren Toluidine.

Homologe Benzylamine sind isomer mit entsprechenden Alkylaminen (S. 160); sie werden meist durch Reduction von Nitrilen mit Alkohol und Natrium erhalten, einige durch Reduction von Oximen oder Nitroverbindungen oder nach anderen bei dem Benzylamin erwähnten Methoden.

		Sdep.
β -Phenyläthylamin . . .	$C_6H_5CH_2CH_2NH_2$	197° (B. 26, 1904).
α -Phenyläthylamin . . .	$C_6H_5CH(NH_2)CH_3$	187° (B. 27, 2306).
o-Tolubenzylamin . . .	$CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201° (B. 23, 1026).
m-Xylamin . . .	$CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201° (B. 23, 3165).
[1'-Amino-1,4-dimethylphen] .	$CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	195° (B. 20, 1710).
γ -Phenyl-propylamin . . .	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2NH_2$	221° (B. 27, 2309).
β -Phenyl-propylamin . . .	$CH_3CH(C_6H_5)CH_2NH_2$	210° (B. 26, 2875).
α -Phenyl-propylamin . . .	$CH_3CH_2CH(C_6H_5)NH_2$	205°.
β -Phenyl-isopropylamin . . .	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CH_3$	203° (B. 20, 618).
[1'-Amino-1,2,4-trimethylphen] .	$(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218° (B. 21, 3083).
ω -Mesitylamin . . .	$(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218° (B. 25, 3013).
Cumylamin . . .	$(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	226° (B. 20, 2414).
	Schmp.	
Cumobenzylamin . . .	$(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	64° (B. 24, 2409).
Hemimelibenzylamin . . .	$(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	123° (B. 24, 2411).

An die reinen Benzylamine schliessen sich Benzylalkyl- und Benzylalphyllamine, sowie Benzylalkylammoniumverbindungen.

Benzylanilin $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$, Schmp. 32°, aus Anilin und Benzylchlorid (A. 138, 225) oder aus Benzilidenanilin $C_6H_5CH=NC_6H_5$ mit Alkohol und Natrium (A. 241, 330). Durch Erhitzen mit Schwefel auf 220° geht es in *Thiobenzanilid*, auf 250° in *Benzenylamidothtphenol* über (A. 259, 300). Dibenzylanilin ($C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$, Schmp. 67° (B. 20, 1611).

Benzylchloramine (B. 26, R. 188). Dibenzylnitrosamin ($C_6H_5CH_2)_2N.NO$, Schmp. 61° (B. 19, 3288).

Von den zahlreichen benzylirten Säureamiden und benzylirten stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten mögen die folgenden erwähnt werden:

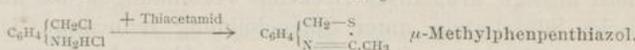
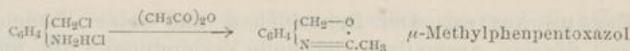
Benzylacetamid $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$, Schmp. 60° (B. 19, 1286).

Dibenzylharnstoffchlorid ($C_6H_5CH_2)_2NCOCl$, Oel (B. 25, 1819). Benzylharnstoff $C_6H_5CH_2NHCONH_2$, Schmp. 147°. Sym. und as-Dibenzylharnstoff schmelzen bei 167° und 124° (B. 9, 81). Tri- und Tetrabenzylharnstoff schmelzen bei 119° und 85° (B. 25, 1826). Benzylthioharnstoff, Schmp. 164° (B. 24, 2727; 25, 817).

Dibenzylguanidin ($C_6H_5CH_2NH_2$)₂C:NH, Schmp. 100° (B. 5, 695).

Benzylisocyanat, Benzylcarbonimid $C_6H_5CH_2N:CO$, durchdringend riechende Flüssigkeit. Benzyleyanurat, Schmp. 157° (B. 5, 692). Benzylsenfölsäureamid $C_6H_5CH_2N:CS$, Sdep. 243° (B. 1, 201).

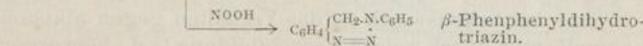
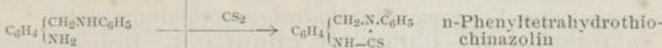
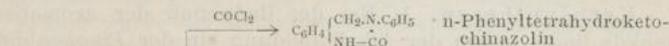
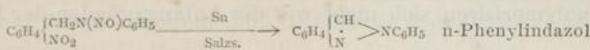
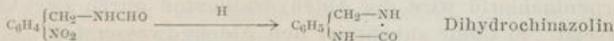
Dibenzylhydrazin $C_6H_5CH_2NH.NH.CH_2C_6H_5$, Schmp. 140°, s. Benzalazin S. 174.



o-Nitrobenzylamin $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ flüssig, entsteht aus o-Nitrobenzylphtalimid (B. 20, 2227). o-Nitrobenzylformamid $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCHO}$, Schmp. 89°, giebt reducirt *Dihydrochinazolin* (s. d.) (B. 25, 3031).

o-Nitrobenzylanilin $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 44° (B. 19, 1607). o-Nitrobenzylphenylnitrosamin $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_5$, wird durch Zinn und Salzsäure in *n-Phenylindazol* übergeführt (B. 27, 2899).

o-Amidobenzylamin, o-Benzylendiamin $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, strahlig krystallinische Masse aus o-Nitrobenzylamin (B. 20, 2229). o-Amidobenzylanilin $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 86°, liefert mit Phosgen: *n-Phenyltetrahydroketochinazolin*, mit CS_2 : *n-Phenyltetrahydrothiochinazolin* (B. 25, 2853), mit salpetriger Säure: β -Phenphenyldihydrotriazin (B. 25, 448).



2. Aromatische Monoaldehyde.

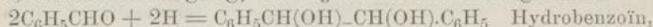
Den primären aromatischen einwerthigen Alkoholen entsprechen als erste Oxydationsproducte die aromatischen Monoaldehyde, die, soweit ihre Umsetzungen auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe beruhen, sich sehr ähnlich wie die Fettaldehyde verhalten.

Bildungsweisen. 1) Oxydation der primären einwerthigen aromatischen Alkohole (I, 187). 2) Durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Monocarbonsäuren mit ameisen-saurem Kalk. 3) Aus den Aldehydchloriden, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, mit Wasser, namentlich bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd, oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. 4) Technisch stellt man den Benzaldehyd durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat dar. 5) Die Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hülfe von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 in Aldehyde umwandeln; es entstehen zunächst pulverige, braune, additionelle Verbindungen: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$, die sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung von Aldehyd zersetzen (B. 17, 1462; 21, R. 714).

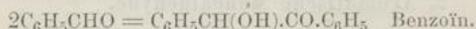
Eigenschaften. Der Benzaldehyd und seine Homologen sind meist flüssige, aromatisch riechende Verbindungen, die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren. 1) Sie oxydiren sich leicht zu Carbonsäuren. 2) Abweichend von den Fettaldehyden, werden sie durch Alkalilaugen in die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren übergeführt (S. 166). Es scheint, dass diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist, deren CHO Gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. 3) Durch nascerenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt, wobei sie theils unter Vereinigung zweier Aldehydreste in sog. *Hydrobenzoïne* übergehen. 4) Sie vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, bilden 5) mit Hydroxylamin: *Aldoxime*, die merkwürdige Isomerieverhältnisse zeigen; 6) mit Phenylhydrazin: *Phenylhydrazone*. 7) Durch Phosphorpentachlorid wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. 8) Chlor substituirt den Aldehydwasserstoff.

Sie polymerisiren sich nicht wie die Anfangsglieder der Fettaldehyde.

Kernsynthesen. 1) Bei der Reduction der aromatischen Aldehyde findet neben der Alkoholbildung ein der *Pinakonbildung* (I, 209) ähnlicher Vorgang, die *Hydrobenzoïn*bildung statt:



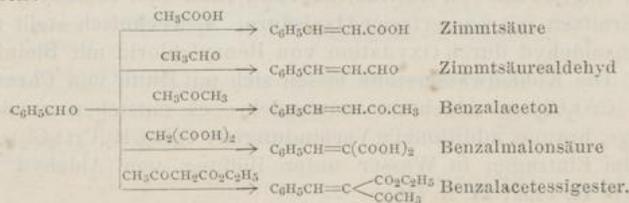
2) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten gegen alkoholische Cyankaliumlösung, durch welche *Benzoïn*bildung (s. d.) hervorgerufen wird unter Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu einem polymeren Körper:



3) Die aromatischen Aldehyde vereinigen sich unter Austritt von Wasser mit den verschiedenartigsten Körpern: Aldehyden, Ketonen, Mono-, Dicarbonsäuren u. a. m.

Diese sog. *Condensationsreactionen* verlaufen ähnlich wie die *Aldolcondensation*, nur findet meist eine Abspaltung von Wasser statt, wie bei dem Uebergang von Aldol in *Crotonaldehyd*. Als Condensationsmittel dienen HCl-Gas, Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, verdünnte Natronlauge, Barytwasser, Kaliumacetatlösung, Cyankalium.

Benzaldehyd kann so ohne Schwierigkeit folgende Umwandlungen erleiden:

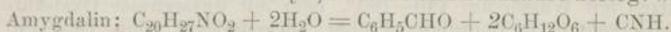


Auch mit Anilinen und Phenolen condensiren sich die Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten.

Die Bedingungen, unter denen die Entstehung dieser Körper erfolgt, werden bei der späteren Beschreibung derselben besprochen.

4) Mit Blausäure liefern die aromatischen Aldehyde die Nitrile von Oxyssäuren.

Benzaldehyd, *Bittermandelöl*, *Benzoylwasserstoff* C_6H_5CHO , Sdep. 179° , sp. Gew. 1,050 (15°), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die charakteristisch angenehm nach „Bittermandelöl“ riecht, in dem sie enthalten ist. Er löst sich in 30 Theilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Der Benzaldehyd findet sich in den bitteren Mandeln nicht in freiem Zustande, sondern er entsteht, wie Wöhler und Liebig 1832 bewiesen, aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid: *Amygdalin* (s. d.), das leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder in Berührung mit dem ebenfalls in den bitteren Mandeln enthaltenen ungeformten Ferment *Emulsin* in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerlegt wird:



Früher wurde der Benzaldehyd ausschliesslich aus Amygdalin bereitet, jetzt wird nur noch das officinelle Bittermandelölwasser, *aqua amygdalarum amararum*, in dem Blausäure der wirksame Bestandtheil ist, aus Amygdalin gewonnen. Schon bei den allgemeinen Bildungsweisen wurden die Reactionen, bei denen Benzaldehyd auftritt, zusammengestellt: es entsteht 1) aus Benzylalkohol, 2) aus benzoësaurem und ameisen-saurem Kalk, 3) aus Benzalchlorid, 4) aus Benzylchlorid, aus dem er durch Oxydation mit Bleinitrat technisch bereitet wird, 5) aus Toluol und Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 .

Auch bei der Besprechung der Umwandlungen der Aldehyde wurde der Benzaldehyd meist als Beispiel gewählt. Er geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über, mit Essigsäureanhydrid und Sand vermischt giebt er neben Benzoësäure: *Benzoylsuperoxyd* $(C_6H_5COO)_2$ (s. d.) (B. 27, 1959). Benzaldehyd liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Benzylalkohol und Hydrobenzoïn, mit PCl_5 : Benzalchlorid, zeigt Oxim- und Phenylhydrasonbildung u. s. w.

Homologe Benzaldehyde. o-, m-, p-Tolualdehyd siedend bei 200° , 199° und 204° . Die o- und die m-Verbindung riechen wie Benzaldehyd, die p-Verbindung pfefferartig.

α-Tolualdehyd, *Phenylacetaldehyd* $C_6H_5CH_2CHO$, Sdep. 206° , isomer mit den drei Tolualdehyden, entsteht aus phenyllessigsäurem und ameisen-saurem Kalk; aus Aethylbenzol mit Chromoxychlorid, *α*-Bromstyrol mit Wasser und aus Phenylmilchsäure oder Phenylglycidsäure mit verdünnter Schwefelsäure, aus Phenyl-*α*-chlormilchsäure $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$ mit Alkalien (B. 16, 1286; A. 219, 179). Phenylpropylaldehyd, *Hydrozimmtaldehyd* $C_6H_5CH_2CH_2CHO$, Sdep. 208° .

Cuminol, *p*-Isopropylbenzaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$, Sdep. 235⁰, sp. Gew. 0,973 (13⁰), findet sich zugleich mit Cymol (S. 40) im Römischkümmelöl von *Cuminum cyminum* und im Cicutaöl von *Cicuta virosa*, dem Wasserschierling (B. 26, R. 684). Das Cuminol riecht nach Kümmel. Es geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure, mit Chromsäure in Terephtalsäure (S. 19) über. Mit alkoholischem Kali entstehen *Cuminsäure* (s. d.) und *Cuminalkohol* (S. 167), bei der Destillation über Zinkstaub: *Cymol* (S. 40).

Abkömmlinge des Benzaldehydes.

Halogenverbindungen. Die dem Benzaldehyd entsprechenden Halogenverbindungen entstehen aus ihm durch Einwirkung von PCl_5 und PBr_5 .

Benzalchlorid, *Benzylidenchlorid*, *Chlorobenzol*, *Bittermandelölchlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, Sdep. 213⁰, sp. Gew. 1,295 (16⁰), entsteht auch aus siedendem Toluol mit Chlor, aus Toluol (A. 139, 318; 146, 322) und PCl_5 bei 170–200⁰ und aus Benzaldehyd mit COCl_2 (Z. f. Ch., [2] 7, 79). Durch Erhitzen mit Wasser auf 140–160⁰, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 60–70⁰ geht es in Benzaldehyd über. **Benzalbromid**, Sdep. 130–140⁰ bei 20 mm.

Aether und Ester des Benzaldehyds. **Benzaldimethyl- und -diäthyläther**, Sdep. 208⁰ und 222⁰, **Benzaldiacetylerster**, Schmp. 44⁰, Sdep. 220⁰ (A. 102, 368; 146, 323), entstehen aus Benzalchlorid mit Natriummethylat, Natriumaethylat und Silberacetat.

Geschwefelte Benzaldehydabkömmlinge: vgl. Thioacetaldehyde (I, 200): α -, β -Trithiobenzaldehyd, Schmp. 167⁰ und Schmp. 225⁰. Polymerer **Thiobenzaldehyd**, Schmp. 83⁰ (B. 24, 1428). Sie liefern mit Kupferpulver erhitzt **Stilben** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (s. d.). **Oxybenzylsulfosaures Kalium** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (Bertagnini, A. 85, 186).

Stickstoffhaltige Benzaldehydabkömmlinge. In seinem Verhalten gegen Ammoniak steht Benzaldehyd dem Formaldehyd (I, 202) näher als dem Acetaldehyd, indem er damit in

Hydrobenzamid, *Tribenzaldiamin* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_3\text{N}_2$, Schmp. 110⁰, übergeht, das sich beim Erhitzen in *Amarin* oder *Triphenyldihydroglyoxalin* (s. d.) umlagert.

Benzalaethylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Sdep. 195⁰. **Benzalanilin** *Benzylidenanilin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$, Schmp. 45⁰. Aus *o*-Phenylendiaminen und Benzaldehyden entstehen **Aldehydine** (S. 82).

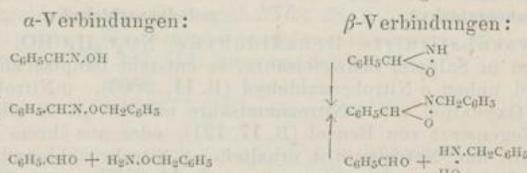
Benzalazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}\cdot\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 93⁰ (B. 22, R. 134) liefert durch Reduction Dibenzylhydrazin (S. 169) und zerfällt beim Erhitzen für sich in Stickstoff und **Stilben** (s. d.).

Benzalphenylhydrazon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 152⁰ (A. 190, 134), geht durch Oxydation in **Dibenzaldiphenyltetrazon** (S. 117) über.

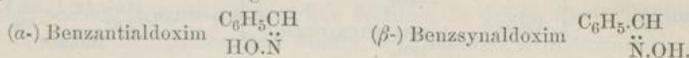
Benzhydrazoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. 55⁰, entsteht aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol (S. 103) bei 120–150⁰ (B. 19, 2239).

Benzaldoxime. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd entsteht das α -Benzaldoxim, *Benzantialdoxim*, Schmp. 35⁰, Sdep. 117⁰ (14 mm) (B. 26, 2858), das Schwefelsäure, Salzsäure oder Brom (B. 26, 625)

in β -Benzaldoxim, *Isobenzaldoxim*, *Benzsynaldoxim*, Schmp. 125°, umwandelt. Versucht man die β -Verbindung unter stark vermindertem Druck zu destillieren, so geht sie in die α -Verbindung über. Durch Behandlung der Natriumverbindungen der isomeren Oxime mit Benzylchlorid bilden sich das flüssige *Benzyl- α -benzaldoxim* und das bei 82° schmelzende *Benzyl- β -benzaldoxim*. Durch Spaltung mit Salzsäure entsteht aus dem Benzyl- α -benzaldoxim das α -Benzylhydroxylamin (S. 170) und aus dem Benzyl- β -benzaldoxim das β - oder N-Benzylhydroxylamin (S. 170). Beide Benzylhydroxylamine verbinden sich mit Benzaldehyd wieder zu den Benzaldoximen, aus denen sie entstanden. Diesen Beziehungen tragen nach Beckmann die folgenden Strukturformeln Rechnung:



Allein α - und β -Benzaldoxim vereinigen sich mit Phenylisocyanat zu Verbindungen, die H. Goldschmidt als zwei verschiedene Carbanilidbenzaldoxime $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NO.CO.NHC}_6\text{H}_5$ betrachtet unter der Voraussetzung, dass Phenylisocyanat sich nur mit Oximen mit freiem Hydroxyl in dieser Art zu vereinigen vermöge. H. Goldschmidt schloss daraus, dass den beiden Benzaldoximen dieselbe Strukturformel zukäme (B. 23, 2163). Werner und Hantzsch sehen von dieser Grundlage aus die Isomerie der Isomerie von α - und β -Benzaldoxim in der räumlichen Anordnung der Hydroxylgruppe die an dem mit Kohlenstoff doppelt gebundenen Oximstickstoff steht. Sie unterscheiden daher die beiden Oxime als Benzanti- und Benzsynaldoxim voneinander (B. 24, 3481), wobei sie in dem β -Benzaldoxim die Synverbindung sehen, weil es leicht mit Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht:



Nach V. Meyer beruht die Isomerie der Oxime auf der Configuration des Hydroxylamins (B. 23, 2407).

Beckmann bewies, dass das β -Benzaldoxim nicht den von H. Goldschmidt erhaltenen, sondern einen isomeren, in jenen leicht übergehenden Körper liefert und dass auch das Benzyl- β -benzaldoxim sich mit Phenylisocyanat vereinigt zu $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \searrow \text{O} \\ \swarrow \text{CO} \end{array} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (B. 27, 1957).

Ähnliche Isomerieverhältnisse wie die Benzaldoxime zeigen viele andere Aldoxime und Ketoxime, sowie die *Benzildioxime* u. a. m.

Phenylisobenzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \swarrow \text{O} \\ \searrow \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, Schmp. 109°, aus Benzaldehyd und β -Phenylhydroxylamin (B. 27, 1958).

Benzalamidosulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ gelbliche Masse, aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, die durch Wasser leicht in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure zerlegt wird (B. 25, 472).

Substituirte Benzaldehyde verhalten sich gegen Oxydations- und Condensationsmittel wie der Benzaldehyd selbst, besonders bemerkenswerth ist die Bildung heterocyclischer Verbindungen aus *o*-Nitro- und aus *o*-Amidobenzaldehyd.

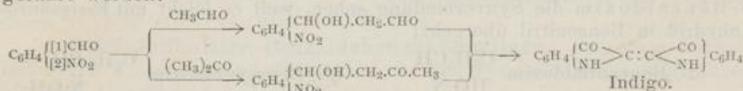
Halogensubstituirte Benzaldehyde entstehen aus halogensubstituirten Benzalchloriden mit Oxalsäure oder Schwefelsäure (A. 272, 148) oder aus kernhalogensubstituirten Zimmtsäuren durch Oxydation:

<i>o</i> -Chlorbenzaldehyd	Schmp. -4° , Sdep. 213° ; Oxim Schmp. 75° .
<i>m</i> -Chlorbenzaldehyd	" 17° , " 213° ; " " 70° .
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd	" 47° , " 213° ; " " 106° .
<i>o</i> -Brombenzaldehyd	" 21° , <i>o</i> -Jodbenzaldehyd Schmp. 37° .
<i>p</i> -Brombenzaldehyd	" 57° , <i>p</i> -Jodbenzaldehyd " 73° .

Nitrosobenzaldehyde $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$. Löst man Benzaldehyd in Salpeter-Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich *m*-Nitrosobenzaldehyd neben *o*-Nitrosobenzaldehyd (B. 14, 2803). *o*-Nitrosobenzaldehyd wird durch Oxydation von *o*-Nitrosobenzaldehyd mit MnO_4K in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Benzol (B. 17, 121), oder aus ihrem Ester durch Salpetersäure und Natriumnitrit erhalten. *p*-Nitrosobenzaldehyd bildet sich bei der Oxydation von *p*-Nitrosobenzaldehyd (B. 14, 2577), aus *p*-Nitrotoluol in Schwefelkohlenstoff mit CrO_2Cl_2 und Wasser (B. 19, 1061), aus *p*-Nitrosobenzaldehydchlorid mit Wasser und Bleinitrat, aus *p*-Nitrosobenzaldehydchlorid mit Schwefelsäure:

	Schmp.	Schmp.	Schmp.
<i>o</i> -Nitrosobenzaldehyd	46° ; Oxim 95° ,		Hydrazon 153° .
<i>m</i> -Nitrosobenzaldehyd	58° ; " 63° (α), 118° (β),		" 121° .
<i>p</i> -Nitrosobenzaldehyd	107° ; " 128° ,		" 155° .

Ueber das Verhalten der Nitrosobenzaldehyde im Thierorganismus vgl. B. 25, 2457. Mit Aldehyd und Aceton condensirt sich *o*-Nitrosobenzaldehyd durch verdünnte Natronlauge zu *o*-Nitrosobenzaldehyd und *o*-Nitrosobenzaldehyd, die durch Natronlauge in Indigo überführt werden:



5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCHO}$, Schmp. 80° Oxim Schmp. 147° , letzteres geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über (B. 26, 1253). 3-Nitro-4-brombenzaldehyd $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCHO}$, Schmp. 103° ; Oxim Schmp. 145° (B. 24, 3775).

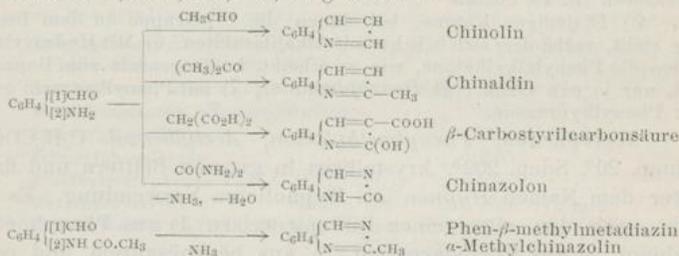
Amidobenzaldehyde $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$. Die *o*- und *p*-Verbindung wurden aus ihren Oximen, den Schwefelammonium-Reductionsproducten des *o*- und *p*-Nitrosobenzaldehyds, mit Eisenchlorid erhalten (B. 15, 2004; 16, 1998). *o*-Amidobenzaldehyd entsteht auch durch Reduction von *o*-Nitrosobenzaldehyd und von *Anthranil* (s. d.) mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. 17, 456), *m*-Amidobenzaldehyd durch Reduction von *m*-Nitrosobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig.

o-Amidobenzaldehyd Schmp. 39° ; Oxim Schmp. 132° ; Acetverb. Schmp. 70° .
m-Amidobenzaldehyd, gelb, amorph; " " 88° ; " " —
p-Amidobenzaldehyd Schmp. 70° ; " " 124° ; " " 155° .

p-Dimethyl- und *p*-Diäthylamidobenzaldehyd, Schmp. 73° , Schmp. 81° , entstehen aus den Condensationsproducten von Chloral und Dialkylanilin,

z. B. dem *p*-Dimethylamidophenyl-trichloräthylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3$ mit alkoholischem Kali (B. 19, 365). Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt sich mit Dimethylanilin zu *Hexamethylleukanilin* (s. d.).

Heteroringbildungen des o-Amidobenzaldehyds. Mit Körpern, welche eine CH_2CO Gruppe enthalten, vereinigt sich der o-Amidobenzaldehyd besonders leicht bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Die zunächst entstehenden aldolartigen Producte spalten sofort Wasser ab unter Bildung von Chinolin oder seinen Abkömmlingen. o-Amidobenzaldehyd giebt mit Acetaldehyd: *Chinolin*; mit Aceton: *Chinaldin*; mit Malonsäure: β -Carbostyrylcarbonsäure (B. 25, 1752). Mit Harnstoff vereinigt sich o-Amidobenzaldehyd zu *Chinazolon* (B. 28, 1037). Durch alkoholisches Ammoniak werden die Acidyl-o-amidobenzaldehyde in Chinazoline oder Metadiazinen (B. 27, 280, 443) umgewandelt:



Benzaldehyd-*m*-sulfosäure $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, weisse zerfliessliche Krystalle (B. 24, 791).

3. Aromatische Monoketone.

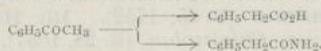
Die Oxydationsproducte der secundären einkernigen aromatischen Alkohole sind gemischte Ketone, in denen die CO Gruppe mit einem aromatischen und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest vereinigt ist. Ketone, in denen zwei Benzolreste durch die CO Gruppe verbunden sind, wie im Benzophenon oder Diphenylketon, werden später im Anschluss an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie Diphenylmethan, abgehandelt.

Bildungsweisen. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone entstehen meist nach denselben Reactionen, nach denen man die aliphatischen Ketone erhält (vgl. I, 206): 1) Aus secundären Alkoholen, wie Phenylmethylcarbinol, durch Oxydation.

2) Aus Phenylacetylen mit Schwefelsäure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. Kernsynthetisch: 3) Durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Monocarbonsäure und einer Fettsäure. 4) Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (A. 118, 20). 5) Aus Benzolen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid unter Verdünnung mit CS_2 . 6) Durch Spaltung von β -Ketoncarbonsäuren, z. B. Mono- und Di-alkylbenzoylessigsäuren (B. 16, 2131) mit alkoholischem Kali.

Eigenschaften und Verhalten. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. 1) Durch Reduction gehen sie in secundäre Alkohole über.

2) Durch Oxydation a) mit Chromsäuremischung geben die Ketone C_6H_5COR' durch Abspaltung des Alkyls: Benzoesäure, b) mit Kaliumpermanganat: α -Ketoncarbonsäuren (B. 23, R. 640; 24, 3543; 26, R. 191). 3) Durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium werden aus Phenylmethylketonen eigenthümlicher Weise Säuren und Säureamide gebildet:



4) Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen aus Acetylbenzolen Benzolsulfosäuren (B. 19, 2623).

5) Diejenigen Ketone, bei denen die CO-Gruppe an dem Benzolring steht, verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 6) Mit Hydroxylamin bilden die Phenylalkylketone, wie es scheint, im Gegensatz zum Benzaldehyd, nur je ein Oxim (vgl. *Benzophenone*); 7) mit Phenylhydrazin geben sie: Phenylhydrazone.

Acetophenon, *Phenylmethylketon*, *Acetylbenzol* $C_6H_5COCH_3$, Schmp. 20°, Sdep. 202°, krystallisirt in grossen Blättern und findet unter dem Namen *Hypnon* als Hypnoticum Verwendung. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Phenylmethylcarbinol, 2) aus Phenylacetylen, 3) aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium, 4) aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl, 5) aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, 6) aus Benzoylacetessigester $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$ und Benzoylessigester. Die Reactionen 3) und 5) dienen als Darstellungsmethoden.

Acetophenon wird leicht zu Phenylmethylcarbinol reducirt und mit Chromsäure zu Benzoesäure, mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure oxydirt.

Acetophenon ist wie das Aceton in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt worden, von denen hier einige der einfachsten zu erwähnen sind. Es lässt sich zu *Dyppon* (s. d.) und zu [1,3,5]-*Triphenylbenzol* condensiren, zwei Körper, die zu Acetophenon in demselben Verhältniss stehen, wie Mesityloxyd und Mesitylen zu Aceton. Mit Blausäure vereinigt es sich zu dem Nitril der α -Phenylmilchsäure. Chlor substituirt bei höherer Temperatur die Methylgruppe, PCl_5 den Ketosauerstoff unter Bildung von Acetophenonchlorid (A. 217, 105). Mit Amylnitrit und Natriumaethylat giebt Acetophenon das *Isonitrosoacetophenon*, das bei dem *Phenylglyoxal* (s. d.) abgehandelt wird.

Acetophenonoxim $C_6H_5.C:(N.OH)CH_3$, Schmp. 59°, ist nur in einer Modification bekannt (B. 24, 3482). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung erfährt es, wie Beckmann entdeckte, eine merkwürdige intramolekulare Atomverschiebung (Beckmann'sche Umlagerung, B. 20, 2580; 23, 2746), indem es in Acetanilid $C_6H_5.NHCOCH_3$ (S. 68) übergeht. Diese Re-

action zeigen auch andere Ketoxime; sie wurde zur Bestimmung der Lage der doppelten Bindung in höheren Olefinmonocarbonsäuren (I, 281) und zur Spaltung von Ringketonen verwendet.

Acetophenonphenylhydrazon, Schmp. 105°.

Homologe des Acetophenons. Die zahlreichen Homologen des Acetophenons kann man in zwei Gruppen eintheilen: A. Ketone, deren CO Gruppe am Benzolring steht: acylylirte Benzole. B. Ketone, deren CO Gruppe nicht unmittelbar am Benzolring steht: phenylirte Fettketone.

A. **Acylylirte Benzole** sind besonders nach den allgemeinen Bildungsweisen 3), 5) und 6) (S. 177) dargestellt worden. Zunächst werden einige auch als benzoylirte Paraffine und Cycloparaffine, dann einige als homobenzoylirte Paraffine aufzufassende Ketone zusammengestellt:

Propiophenon, <i>Propionylbenzol</i> , Sdep. 210°; Oxim Schmp. 53°, Sdep. 165° (38 mm) (B. 26, 1427).
Butyrophenon, <i>Benzoylpropan</i> Sdep. 222°.
Butylphenylketon, <i>Benzoylbutan</i> " 237°.
Isobutylphenylketon " 230°.
Isoamylphenylketon " 240°.
Diacetylacetophenon $C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$ " 230°.
Hexylphenylketon Schmp. 17° " 155° (15 mm).
Palmitylbenzol $C_6H_5CO.C_{15}H_{31}$, Schmp. 59°, Sdep. 251° (15 mm).

Benzoyltrimethylen $C_6H_5CO.CH \begin{matrix} <CH_2 \\ <CH_2 \end{matrix}$, Sdep. 239°, aus Trimethylenbenzoylessigsäure beim Erhitzen auf 200°. Oxim, Schmp. 88°.

Benzoyltetramethylen $C_6H_5COCH \begin{matrix} <CH_2 \\ <CH_2 \end{matrix} >CH_2$, Sdep. 258° (B. 25, R. 372), aus Tetramethylencarbonsäurechlorid (S. 7).

Kernacylylirte Alkylbenzole, homobenzoylirte Paraffine. Das p-Acetyltoluol entsteht auch aus Cymol mit conc. Salpetersäure (S. 40), Acetyl-3,4-(o-)xylole aus Campher mit conc. Schwefelsäure (B. 26, R. 415):

p-Acetyltoluol $CH_3CO[4].C_6H_4[1].CH_3$ Sdep. 224°.
1-Acetyl-3,4-(o-)xylole " 246°.
1-Acetyl-2,4-(m-)xylole " 247°.
Acetyl-p-xylole " 224°.
Acetyl-mesitylene " 235° (B. 24, 3542).
1-Acetyl-2,3,4,6-durole " 254°)
1-Acetyl-2,4,5,6-durole . Schmp. 63° " 251°)

B. **Phenylirte Fettketone** wurden nach Methode 3), 4) und 6) (S. 177) bereitet:

Phenylacetone, <i>Benzylmethylketon</i> $C_6H_5CH_2CO.CH_3$, Sdep. 215°.
Benzyläthylketon $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$ " 226°.
Benzylacetone $C_6H_5CH_2.CH_2CO.CH_3$ " 235°.

(B. 14, 889.)

Substituirte Acetophenone: Halogensubstituirte Acetophenone. Die in der Methylgruppe halogensubstituirten Acetophenone werden im Anschluss an die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt: *Benzoylcarbinol* (s. d.), *Phenylglyoxal* (s. d.) und *Phenylglyoxyssäure* (s. d.). p-Halogenacetophenone, wie $Cl.C_6H_4.COCH_3$,

wurden aus Halogenbenzolen und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten (vgl. Halogenthiofenketone) (B. 24, 997, 3766):

p-Chloracetophenon, <i>Acetyl-p-chlorbenzol</i> ,	Schmp. 20°, Sdep. 230°
(B. 18, R. 502).	
p-Bromacetophenon, <i>Acetyl-p-brombenzol</i> ,	„ 51°.
p-Jodacetophenon, <i>Acetyl-p-jodbenzol</i> ,	„ 83°.

Nitrosubstituirte Acetophenone. Löst man Acetophenon in conc. Salpetersäure, so entsteht in der Kälte vorwiegend m-Nitroacetophenon, bei 30—40° mehr o-Nitroacetophenon (B. 18, 2238). Die drei isomeren Nitroacetophenone $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.CH}_3$ oder Acetylnitrobenzole erhält man aus den drei *Nitrobenzoylacetestigestern* (s. d.) (A. 221, 323). Das p-Nitroacetophenon bildet sich auch aus p-*Nitrophenylpropiolsäure* (s. d.) durch conc. Schwefelsäure, indem das zunächst entstehende *Nitrophenylacetylen* Wasser anlagert (A. 212, 160) (s. Bildungsweise 2) S. 177).

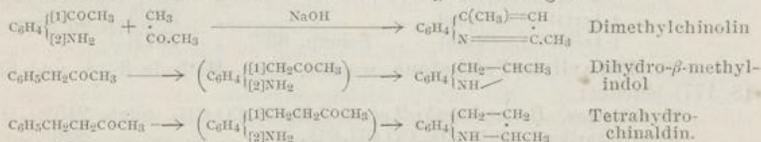
o-Nitroacetophenon, eigenthümlich riechendes Oel.	
m-Nitroacetophenon, Schmp. 93°, Oxim Schmp. 131° (B. 15, 3063).	
p-Nitroacetophenon, „ 80°.	

Amidosubstituirte Acetophenone. o-, m- und p-Amidobenzophenon $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ entstehen durch Reduction der Nitroacetophenone (A. 221, 326). Das o-Amidoacetophenon wurde auch aus o-*Amidophenylpropiolsäure* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (B. 15, 2153) und aus o-*Amidophenylacetylen* mit conc. Schwefelsäure (B. 17, 964), ferner in geringer Menge neben p-Amidoacetophenon beim Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten (B. 18, 2688):

o-Amidoacetophenon, Sdep. 247°, süßlich riechendes Oel.	
m-Amidoacetophenon, Schmp. 93°.	
p-Amidoacetophenon, „ 106° Oxim, Schmp. 147° (B. 20, 512).	

• Eine wässrige Lösung von o-Amidoacetophenonchlorhydrat färbt einen Fichtenspahn intensiv orangeroth.

Heteroringbildungen aromatischer o-Amidoketone. Erwärmt man o-Amidoacetophenon mit Aceton und Natronlauge, so entsteht Dimethylchinolin (B. 19, 1037). Aus Phenylaceton (S. 179) und Benzylaceton werden beim Nitriren ölige Nitroverbindungen erhalten, die bei der Reduction in β -Methyldihydroketol und in Tetrahydrochinaldin (B. 14, 889) übergehen, indem die zunächst entstandenen o-Amidoverbindungen (vielleicht die o-Amidoalkohole) intramolekulare Anhydridbildung erleiden:

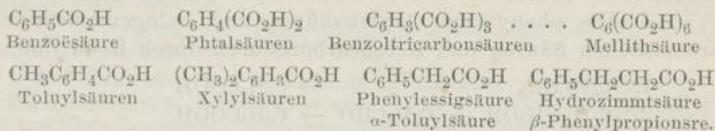


Acetophenonsulfosäure $\text{SO}_3\text{H.C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ (B. 19, 2626).

4. Aromatische Monocarbonsäuren.

Ersetzt man den Wasserstoff im Benzol und seinen Homologen durch die Carboxylgruppe, so erhält man die aromatischen Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe entweder, wie bei den Benzol-

carbonsäuren, unmittelbar mit dem Benzolring verbunden ist oder Wasserstoff in einer Alkylseitenkette vertritt:



Im Anschluss an die einwerthigen aromatischen Alkohole sind zunächst nur die Monocarbonsäuren abzuhandeln.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Während man die aliphatischen Monocarbonsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren nicht durch Oxydation der Paraffine darstellen kann, erhält man leicht aromatische Carbonsäuren aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen. Die Bedeutung dieser Reaction für die Ermittlung der Constitution der Alkylbenzole wurde schon S. 35 erörtert. Die geeignetsten Oxydationsmittel sind Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Ferridecyankalium.

a) Oxydation mit Chromsäure. Von aromatischen Verbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten werden durch Chromsäure nur die Para- und Metaisomeren, erstere leichter als die letzteren zu Carbonsäuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig verbrannt werden (S. 23). Bei substituirten Alkylbenzolen wird die Oxydation einer Alkylgruppe mit Chromsäure durch eine in o-Stellung zu der Alkylgruppe stehende negative Gruppe verhindert (B. 15, 1021). Man führt die Oxydationen entweder mit freier Chromsäure in Eisessig aus, oder mit einem Gemisch von Kaliumdichromat (3 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Volum Wasser verdünnt ist.

b) Oxydation mit Salpetersäure. Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu vermeiden, verdünnt man sie mit 3 Theilen Wasser und kocht damit den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff. Zur Beseitigung der stets entstehenden Nitrosäuren behandelt man die rohen Carbonsäuren mit Zinn und conc. Salzsäure, wodurch die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt werden, die sich in Salzsäure lösen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Alkylseitenketten oxydiren Chromsäure und Salpetersäure gewöhnlich zunächst das höhere Radical, auch erhält man unter Umständen Ketone als Zwischenproduct (vgl. Cymol S. 40).

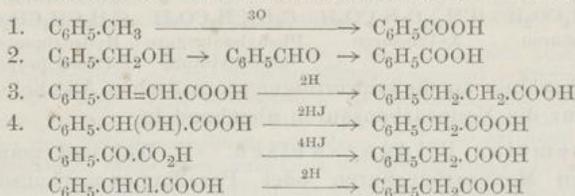
c) Die Oxydation mit Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei auch die Orthoderivate der Oxydation unterliegen, ohne dass eine völlige Zerstörung des Benzolkernes stattfindet.

d) Durch Ferridecyankalium wird Methyl zu Carboxyl oxydirt, wenn eine Nitrogruppe sich zur Methylgruppe in Orthostellung befindet, nicht aber wenn sie in Metastellung steht (B. 22, R. 501).

2) Durch Oxydation der entsprechenden primären aromatischen Alkohole und Aldehyde.

3) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff. Aus Zimmtsäure entsteht Hydrozimmtsäure.

4) Aus phenylirten Oxyfettsäuren und halogensubstituirten aromatischen Säuren und Ketoncarbonsäuren durch Reduction.



Kernsynthetische Reactionen. 5) Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Brombenzole (Kekulé).

6) Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf bromirte Kohlenwasserstoffe (Würtz).

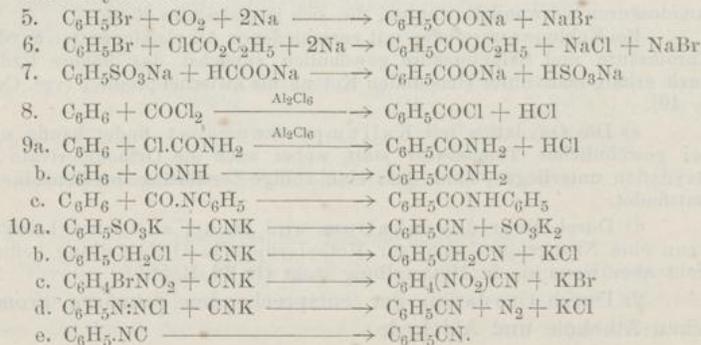
7) Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat.

8) Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei zunächst Säurechloride erhalten werden.

9) Einwirkung a) von Harnstoffchloriden auf Benzole, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen zunächst Säureamide. Man kann bei dieser Reaction die Harnstoffchloride ersetzen b) durch Cyanursäure, c) nascirende Cyansäure und durch Carbanil.

10) Durch Synthese der Säurenitrile a) aus den Salzen der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Cyankalium, b) aus Phenylalkylchloriden mit Cyankalium, c) aus den Bromnitrobenzolen durch Erhitzen mit Cyankalium, d) aus den Diazosalzen mit Cyankalium und Kupfervitriol, e) aus den Isonitrilen durch Erhitzen für sich. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nitrile in die Carbonsäuren umgewandelt.

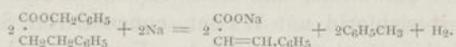
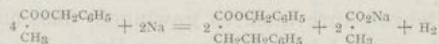
Kernsynthesen:



11) Zersetzung der Einwirkungsproducte von Phenylalkylchloriden, wie Benzylchlorid, auf Natriumacetessigester, also z. B. von Benzylacetessigester durch Alkalien.

12) Zersetzung von Phenylsubstitutionsproducten der Malonsäurereihe, wie Benzylmalonsäure, durch Hitze.

13) Einwirkung von Natrium auf die Acetate, Propionate u. s. w. von Phenylcarbinolen: Benzylacetat giebt dabei Phenylpropionsäurebenzylester und Phenylacrylsäure, Benzylpropionat giebt Phenylbuttersäurebenzylester und Phenylcrotonsäure (A. 193, 321; 204, 200):



Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. Theils in freiem Zustand, theils in Form von Verbindungen finden sich aromatische Säuren in Harzen und Balsamen, auch im Thierorganismus, s. Benzoësäure. Einige treten bei der Fäulniss der Eiweisskörper auf, s. Hydrozimmtsäure (B. 16, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxyle in Kohlenwasserstoffe verwandelt (vgl. Methan I, 75).

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylen; so entsteht aus Phtalsäure zunächst Benzoësäure und dann Benzol.

Der Wasserstoff des Benzolrestes kann in den aromatischen Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO_2 , SO_3H , NH_2 , OH u. a. m. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate durch Veränderung der Carboxylgruppe.

Benzoësäure, *Phenylameisensäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Schmp. 120° , Sdep. 250° , findet sich in freiem Zustand in einigen Harzen, namentlich in der Benzoë, dem Harz von *Styrac benzoin*, im Drachenblut, dem Harz von *Daemonorops Draco*, ferner im Peru- und Tolubalsam, in denen auch ihr Benzylester vorkommt. Als Hippursäure (S. 191) tritt sie im Harn der Herbivoren auf.

Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) und 2) (S. 181) aus Toluol, Benzylalkohol und Benzaldehyd durch Oxydation, sowie aus allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren und deren Abkömmlingen, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine einwerthige Seitenkette ableiten. Auch durch Oxydation von reinem Benzol entsteht Benzoësäure, was vielleicht auf die Oxydation von zunächst gebildetem Diphenyl zurückzuführen ist (A. 221, 234). Aus Toluol kann man die Benzoësäure auch so gewinnen, dass man das Toluol in Benzylchlorid umwandelt und dieses oxydirt (s. Darstellung), oder dass man Benzotrìchlorid mit Wasser, concentrirter Schwefelsäure, oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Ferner wird Benzoësäure nach den kernsynthetischen Reactionen 5) bis 10) aus Benzol, Brombenzol, benzolsulfosaurem Natrium und aus Anilin vermittelt des Diazobenzolchlorides oder des Phenylcarbylamins erhalten (S. 182). Uebrigens lässt sich auf Benzol CO_2 mittelst Aluminiumchlorid unmittelbar übertragen und so Benzoësäure gewinnen.

Geschichte. Die Benzoësäure wurde schon im Anfang des 17ten Jahrhunderts aus Benzoë durch Sublimation bereitet. 1775 lehrte Scheele die Benzoësäure mit Kalkmilch der Benzoë entziehen und aus der Lösung ihres Kalksalzes ausfällen. 1832 ermittelten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Arbeit über das Radical Benzoyl die Elementarzusammensetzung der Säure und lehrten ihren Zusammenhang mit Benzaldehyd, sowie die einfachsten Umwandlungsproducte der Säure kennen. Auf den Altmeister Berzelius machte diese Untersuchung einen so tiefen Eindruck, dass er statt Benzoyl für das neue, aus mehr als zwei Elementen bestehende Radical die Namen Profin oder Orthrin vorschlug, von $\pi\rho\phi\acute{\nu}\nu\varsigma$, der Beginn des Tages oder $\delta\omicron\rho\theta\omicron\omicron\varsigma$, die Morgendämmerung, weil nimmehr für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. 1834 erhielt Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk das Benzol, was ihn veranlasste, die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat dieses Kohlenwasserstoffs aufzufassen. Seit jener Zeit diente die Benzoësäure besonders nach Aufstellung der Benzoltheorie durch Aug. Kekulé in immer wachsendem Maasse als Ausgangskörper für die Darstellung zahlloser Abkömmlinge; sie ist die am eingehendsten untersuchte Carbonsäure. Erleichtert wird das Studium der Benzoësäureabkömmlinge dadurch, dass die Benzoësäure ihre Krystallisationsfähigkeit auf die Mehrzahl ihrer Abkömmlinge überträgt (I, 267).

Darstellung. Aus Benzoë durch Sublimation, oder durch Auskochen mit Kalkmilch und Füllen mit Salzsäure. Aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure. Aus Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (B. 10, 1275). Aus phtalsaurem Kalk durch Erhitzen mit Kalkhydrat auf 350° .

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in weissen glänzenden Blättchen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 Th. in

640

reize
womund
undlöslic
Nied
 H_2O
(C_7H_5)
 C_7H_5 Benz
phen
bei d
säure
xylg
finde
verhzoës
Phen
Oxyd
nach
Tolmi
durch
Oxydkann
Phthal
vinyll

A. 210

Mesi
symm
mit v
Iso-
dass
säure

640 Th, Wasser von 0°). Ihre Dämpfe riechen eigenthümlich und reizen zum Husten. Die durch Sublimation aus Siambenzoë gewonnene Benzoësaure ist officinell.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësaure in Benzol und CO₂ (s. d.). Durch Reduction kann die Benzoësaure in *Tetra-* und *Hexahydrobenzoësaure* (s. d.) umgewandelt werden.

Salze. Die Salze der Benzoësaure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Kaliumsalz 2C₇H₅KO₂ + H₂O krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Calciumsalz (C₇H₅O₂)₂Ca + 3H₂O bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Silbersalz C₇H₅AgO₂ krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

Homologe der Benzoësaure. Man kann die Homologen der Benzoësaure, ähnlich wie die homologen Benzaldehyde und Acetophenone, in zwei Gruppen eintheilen: in Alkylbenzoësauren, bei denen die CO₂H Gruppe am Benzolkern steht, wie in der Benzoësaure selbst, und in Phenylfettsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette befindet. Die erstere Gruppe ist der Benzoësaure natürlich näher verwandt als die zweite Gruppe.

Alkylbenzoësauren. Toluylsäuren oder Monomethylbenzoësauren CH₃.C₆H₄.CO₂H sind isomer mit der *o-Toluylsäure* oder *Phenyllessigsäure* (S. 187). Sie entstehen aus den drei Xylole durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, ferner aus Brom- und Jodtoluolen nach den kernsynthetischen Methoden 5) und 6), sowie aus den drei Tolidinen nach Methode 10c). Die *o-Toluylsäure* wird auch aus Phtalid durch Reduction mit Jodwasserstoff (B. 20, R. 378), die *p-Toluylsäure* durch Oxydation von Cymol (S. 40) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen.

o-Toluylsäure, Schmp. 102°.
m-Toluylsäure, „ 110°, Sdep. 263°.
p-Toluylsäure, „ 180°, „ 275°.

Aethylbenzoësauren C₂H₅.C₆H₄.COOH. Die drei Isomeren sind bekannt. Die *o*-Säure wurde durch Reduction von *o*-Acetophenon und von Phtalylelessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}=\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CO} \end{cases}$ mit Jodwasserstoff (B. 10, 2206) und von Chlorvinylbenzoësauren mit Natriumamalgam erhalten (B. 27, 2761).

o-, *m*-, *p*-Aethylbenzoësaure: Schmp. 68°, 47°, 112° (B. 21, 2830, A. 216, 218).

Dimethylbenzoësauren (CH₃)₂C₆H₃CO₂H. Von diesen ist die *Mesitylsäure* am wichtigsten. Sie entsteht aus *Mesitylen*, dem symmetrischen oder [1,3,5]Trimethylbenzol (S. 39) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und geht beim Erhitzen mit Kalk in *Iso-* oder *m-Xylol* über. Auf diesen Reactionen beruht der Nachweis, dass *Isoxytol* (S. 38) und seine Oxydationsproducte: die *m-Toluylsäure* und *Isophtalsäure*, *m*-Disubstitutionsproducte des Benzols sind

(S. 20). Bei der weiteren Oxydation giebt die Mesitylensäure: *Uvitinsäure* und *Trimesinsäure*.

	Schmp.
1,2-Dimethyl-3-benzoëssäure, <i>α-Hemellithsäure</i> ,	144° (B. 19, 2518).
1,2-Dimethyl-4-benzoëssäure, <i>p-Xylylsäure</i>	163° (B. 17, 2374).
1,3-Dimethyl-2-benzoëssäure,	98° (B. 11, 21).
1,3-Dimethyl-4-benzoëssäure,	126° (B. 12, 1968).
1,3-Dimethyl-5-benzoëssäure, <i>Mesitylsäure</i>	166° (A. 141, 144).
1,4-Dimethyl-2-benzoëssäure, <i>Isoxylylsäure</i>	132° Sdep. 268°, (A. 244, 54).

Propylbenzoësauren $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$. Es sind o- und p-n-Propyl- und p-Isopropylbenzoëssäure bekannt, von denen die p-Isopropylbenzoëssäure oder Cuminsäure, das Oxydationsproduct von Cuminol (S. 174) (B. 11, 1790) bemerkenswerth ist. Die Cuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von Cymol (S. 40) im Thierorganismus. Durch Chromsäure wird die Cuminsäure zu *Terephtalsäure*, durch Kaliumpermanganat zu p-*Oxyisopropylbenzoëssäure* und p-*Acetylbenzoëssäure* oxydirt.

o,n-Propylbenzoëssäure,	Schmp. 58° (B. 11, 1014).
p,n-Propylbenzoëssäure,	138° (B. 21, 2231).
o-Isopropylbenzoëssäure,	51° (A. 248, 63).
Cuminsäure, p-Isopropylb.	117° (A. 219, 279; B. 20, 860).

Trimethylbenzoësauren sind fünf bekannt. Die Durylsäure entsteht aus Duro, die α , β und γ -Isodurylsäure aus Isoduro (B. 27, 3446) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, die β -Isodurylsäure oder Mesitylencarbonsäure auch aus Acetylmesitylen (S. 179) (B. 25, 503):

1,2,3-Trimethyl-4-benzoëssäure, <i>Prehnitylsäure</i> ,	Schmp. 167°.
1,2,3-Trimethyl-5-benzoëssäure, <i>α-Isodurylsäure</i> ,	215°.
1,2,4-Trimethyl-5-benzoëssäure, <i>Durylsäure</i>	150°.
1,2,4-Trimethyl-6-benzoëssäure, <i>γ-Isodurylsäure</i>	127°.
1,3,5-Mesitylencarbonsäure, <i>β-Isodurylsäure</i>	152°.

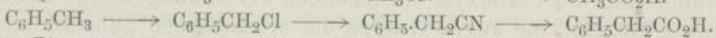
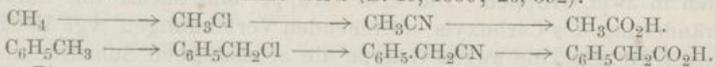
Tetramethylbenzoësauren sind ebenfalls mehrere bekannt, von denen die 1,2,3,4-Tetramethyl-5-benzoëssäure, Schmp. 165°, das Oxydationsproduct des Pentamethylbenzols, hier angeführt werden möge (B. 20, 3287).

Pentamethylbenzoëssäure $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$, Schmp. 210°, nach Bildungsweise S) (B. 22, 1221) Nitril s. S. 193.

Phenylfettsäuren. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenylessigsäure oder α -Toluylsäure, die β -Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure und α -Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure. Der Auf- und Abbau der Phenylfettsäuren kann auf ähnliche Weise bewirkt werden, wie der Auf- und Abbau der Fettsäuren (I, 247). Für die Gewinnung der Phenylfettsäuren kommen besonders die allgemeinen Bildungsweisen 2), 3), 4), 10b), 11), 12) und 13) S. 181—183 in Betracht.

Phenylessigsäure, Alphetoluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, Schmp. 76°, Sdep. 262°. Die Phenylessigsäure entsteht aus Toluol, wie die Essig-

säure aus Methan, indem das Toluol in Benzylchlorid, dieses in Benzylcyanid umgewandelt (s. Bildungsweise 10 b S. 182) und letzteres mit Schwefelsäure erwärmt wird (B. 19, 1950; 20, 592):



Aus Phenylchloressigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCO}_2\text{H}$ (B. 14, 240), Phenylglycol-säure oder *Mandelsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CO}_2\text{H}$ und Phenylglyoxylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CO}_2\text{H}$ entsteht durch Reduction Phenyllessigsäure.

Sie bildet sich beim Erhitzen von Phenylmalonsäure (s. Bildungsweise 12, S. 183) und tritt bei der Fäulnis von Albuminaten auf (B. 12, 649). Sie wird auch aus Brombenzol, Chloressigester und Kupfer (B. 2, 738) und aus Acetophenon beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (B. 21, 534). Durch Chromsäure wird die Phenyllessigsäure zu Benzoesäure oxydirt, durch Chlor in der Hitze geht sie in Phenylchloressigsäure über, in der Kälte substituieren die Halogene aromatischen Wasserstoff.

Tolylessigsäuren, *Alphaxylylsäuren* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, aus den drei Xylylbromiden. *o*-, *m*- und *p*-Tolylessigsäure schmelzen bei 89° , 61° und 91° (B. 20, 2051; 24, 3965).

Hydrozimmtsäure, β -Phenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 47° , Sdep. 280° , ist isomer mit der α -Phenylpropionsäure, den drei Alphaxylylsäuren, den drei Aethylbenzoessäuren und den sechs Dimethylbenzoessäuren. Sie entsteht aus Zimmtsäure oder β -Phenylacrylsäure durch Reduction (s. Bildungsweise 3, S. 182) mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff (B. 13, 1680); aus Phenyläthylcyanid (A. 156, 249); aus Benzylacetessigester (B. 10, 758), Natriummalonsäure (A. 204, 176) und aus Essigsäurebenzylester mit Natrium (A. 193, 300) (s. Bildungsweisen 11, 12 und 13); ferner durch Fäulnis von Eiweissstoffen (B. 12, 649). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoesäure oxydirt.

Aliphatische Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, die leicht aus der Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen erhalten werden, sind im Anschluss an die Phenylmilchsäure und die Phenylglycerinsäure abgehandelt.

Hydratropasäure, α -Phenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(CH}_3\text{)CO}_2\text{H}$, Sdep. 265° , ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Sie entsteht aus der Atropasäure oder α -Phenylacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=CH}_2\text{)CO}_2\text{H}$ durch Reduction und aus dem Blausäureadditionsproduct des Acetophenons, dem Nitril der Atrolactinsäure durch Jodwasserstoff (A. 250, 135).

Höhere Homologe dieser Säuren wurden meist nach folgenden Reactionen erhalten: 1) Durch Reduction von homologen Zimmtsäuren (s. d.), die leicht durch die Perkin'sche Reaction aus aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. 2) Durch Reduction von homologen Mandelsäuren, die man aus homologen Phenylglyoxylsäuren gewinnt, den Producten der Oxydation homologer Acetylbenzole mit Kaliumpermanganat. 3) Aus alkylirten Benzylcyaniden, die durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumbenzylcyanid entstehen.

Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren.

Die Abkömmlinge der Benzoësäure und ihrer Homologen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umschliesst die durch Veränderung des Carboxyls entstehenden Verbindungen (vgl. Essigsäure I, 219, 220), die zweite Gruppe die aromatischen Substitutionsproducte mit Ausnahme der Phenolmonocarbonsäuren. Die erste Gruppe zerfällt in A. die Benzoylverbindungen; B. die Benzenylverbindungen und die Orthobenzoësäurederivate. Die Chemie keiner anderen Carbonsäure ist so reich entwickelt wie die der Benzoësäure.

A. Benzoylverbindungen.

1. Ester der einbasischen aromatischen Säuren (I, 249). Die Benzoësäureester der Alkohole und Phenole kann man auf ähnliche Weise darstellen wie die Essigester und wie die letzteren dienen sie häufig zur Bestimmung der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen einer Verbindung. Man erhält sie 1) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Benzoësäurelösung; 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Alkohole, Alkoholate, Phenole und Phenolate; 3) aus den Salzen, meist den Silbersalzen, mit Halogenalkylen. Bei Ausführung der zweiten Reaction setzt man zweckmässig allmählich Natronlauge hinzu, und schüttelt mit Benzoylchlorid die alkalisch wässrige Lösung der Alkohole bis zur bleibenden alkalischen Reaction (Baumann, B. 19, 3218); so sind auch Benzoyläther der Polyalkohole, der Polyoxyaldehyde, z. B. der Glucosen u. a. m., erhalten worden, die dabei fast ausnahmslos völlig benzoylirt wurden (B. 22, R. 668).

Benzoësäuremethylester, Sdep. 199°. Aethylester, Sdep. 213. n-Propylester, Sdep. 229°. n-Butylester, Sdep. 247°. Glycoldibenzoat, Schmp. 73° (B. 23, 2498). Glycerintribenzoat, Schmp. 76° (B. 24, 779). Erythrittribenzoat, Schmp. 187°. Mannithexabenzoat, Schmp. 124°. Glucosepentabenzoat, Schmp. 179°.

Benzoylglycolsäure $C_6H_5CO.OCH_2CO_2H$, grosse Prismen, aus Hippursäure mit salpetriger Säure. Benzoësäurephenylester, Schmp. 71°, Sdep. 314° (A. 210, 255; B. 24, 3685). Benzylester, Schmp. 20°, Sdep. 323° (B. 20, 647) findet sich im Perubalsam (A. 152, 130). Benzoylverbindungen homologer Phenole s. S. 131, 147, 149, 151.

Die 2,6- und 2,4,6-substituirten Benzoësäuren, wie Mesitylsäure, 2,6- und 2,4,6-Tribrom-, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure u. a. m. werden bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure nicht verestert. Diese mit Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren liefern glatt die Ester aus den Silbersalzen und Halogenalkylen (B. 28, 1468).

2. Aromatische Säurehaloide oder Haloïdanhydride der aromatischen Säuren (I, 253). Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ganz ähnliche wie die der entsprechenden Fettkörper (I, 254).

Benzoylchlorid C_6H_5COCl , Schmp. -1° , Sdep. 198°, isomer mit den gechlorten Benzaldehyden ClC_6H_4CHO , ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Benzoësäure, Phosphor-pentoxid und Salzsäure (B. 2, 80), Benzaldehyd und Chlor, Natriumbenzoat und Phosphoroxchlorid, Benzoësäure und Phosphor-penta-

chlorid. Nur für die Gewinnung von Benzolcarbonsäurechloriden anwendbar ist die Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, ferner von wasserfreier Oxalsäure auf Benzotrichlorid (A. 226, 20).

Die Geschichte des Benzoylchlorids, des zuerst entdeckten Carbonsäurechlorides, wurde schon bei den Fettsäurechloriden (I, 254) besprochen. Leicht zugänglich und von grosser Reactionsfähigkeit, ist das Benzoylchlorid eine der am häufigsten zu Reactionen verwendete Kohlenstoffverbindungen.

o- und m-Tolylchlorid, Sdep. 211° und 218°. Phenyllessigsäurechlorid $C_6H_5CH_2COCl$, Sdep. 102° (17 mm) (B. 20, 1389).

Benzoylbromid C_6H_5COBr , Schmp. gegen 0°, Sdep. 218°, aus Benzoëssäure und Phosphortribromid (B. 14, 2473). Benzoyljodid, blättrig krystallinisch, aus Benzoylchlorid und Jodkalium (A. 3, 266). Benzoylfluorid, Sdep. 145°, aus Benzoylchlorid und AgF .

An die Halogenanhydride der Benzoëssäure schliesst sich den Eigenschaften nach das *Benzoylazimid* oder *Stickstoffbenzoyl*, das weiter unten im Anschluss von Benzoylhydrazin abgehandelt wird.

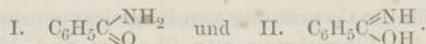
3. Säureanhydride (I, 256). Benzoëssäureanhydrid $(C_6H_5CO)_2O$, Schmp. 42°, Sdep. 360°, entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat oder Silberbenzoat; aus Benzoylchlorid und aus Benzotrichlorid beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure; aus Benzoylchlorid mit Bleinitrat (B. 17, 1282) oder Natriumnitrit (B. 24, R. 371) und aus Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure (B. 12, 1495). Essigbenzoëssäureanhydrid zerfällt beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und Benzoëssäureanhydrid (B. 20, 3189).

o-Tolylsäureanhydrid, Schmp. 37°. Phenyllessigsäureanhydrid $(C_6H_5CH_2CO)_2O$, Schmp. 72° (B. 20, 1391).

4. Säurehyperoxyde (I, 257). Benzoëssäuresuperoxyd $(C_6H_5CO)_2O_2$, Schmp. 103°, verpufft beim Erhitzen. Es entsteht aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxyd, oder aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (B. 27, 1511); aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand beim Stehen an der Luft (B. 27, 1960).

5. Thiosäuren (I, 257). Thiobenzoëssäure C_6H_5COSH , Schmp. 24°, entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. Benzoylsulfid, *Thiobenzoëssäuresulfanhydrid* $(C_6H_5CO)_2S$, Schmp. 48°, aus Benzoylchlorid und thiobenzoësaurem Kalium (Z. f. Ch. (1868) 357). Benzoyldisulfid $(C_6H_5CO)_2S_2$, Schmp. 138°, bildet sich aus Thiobenzoëssäure bei der Oxydation in ätherischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (A. 115, 27). Thionbenzoëssäure C_6H_5CSOH (A. 140, 236). Dithiobenzoëssäure C_6H_5CSSH , schweres dunkel violettrothes zersetzliches Oel, wird als Salz aus Benzotrichlorid mit alkoholischem Schwefelkalium erhalten (A. 140, 240).

6. Säureamide (I, 258). Bei den Fettsäureamiden wurden bereits die allgemeinen Bildungsweisen und das Verhalten der Carbonsäureamide besprochen und darauf hingewiesen, dass man für die Carbonsäureamide zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen hat; für Benzamid:



Von der zweiten Formel leiten sich die Imidoäther ab (vgl. Benzamidsilber). Zu den bei den Fettsäureamiden mitgetheilten Bildungsweisen kommt bei den Benzolcarbonsäureamiden die Entstehung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Harnstoffchloride (S. 182).

Benzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, Schmp. 130° , Sdep. 288° , entsteht 1) durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid (s. Tribenzamid); 2) aus Benzoësäureester und Ammoniak; 3) durch Erhitzen von Benzoësäure und Rhodanammium auf 170° (I, 259); 4) aus Benzol, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid (A. 244, 50). Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Benzamidnatrium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{ONa}$, aus Benzamid in Benzollösung mit Natrium (B. 23, 3038). **Benzamidsilber** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHAg}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OAg}$, aus einer wässrigen Benzamidlösung, Silbernitrat und der berechneten Menge Natronlauge. Weisses krystallinisches Pulver. Mit Jodaethyl geht es in Benzimidäthyläther (s. d.) über, ein Verhalten, das die II. Formel für Benzamidsilber befürwortet (B. 23, 1550).

Dibenzamid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NH}$, Schmp. 148° , aus Benzonitril mit Schwefelsäure, oder Benzoylchlorid und Benzonitril mit Aluminiumchlorid. Durch Destillation unter 15 mm Druck spaltet sich das Dibenzamid in Benzonitril und Benzoësäure (B. 23, 2389). **Dibenzamidnatrium** $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NNa}$, weisses glänzendes Pulver aus Dibenzamid in Xylol mit Natrium.

Tribenzamid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{N}$, Schmp. 202° , aus Dibenzamidnatrium mit Benzoylchlorid in Aether und neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumcarbonat (B. 25, 3120).

Benzoylchlorimid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$, Schmp. 113° . **Benzoylbromimid** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHBr}$, schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

Methyl- und Dimethylbenzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, schmelzen bei 78° und 41° .

Benzanilid, Phenylbenzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 160° , bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin, von Aluminiumchlorid auf Carbanil und Benzol (S. 82), sowie beim Erwärmen von Benzophenonoxim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{N}.\text{OH})$ mit conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, oder salzsäurehaltigem Eisessig auf 100° , oder mit Eisessig allein auf 180° (B. 20, 2581). Beim Kochen mit Schwefel geht Benzanilid in *Benzenylamidothiophenol* (S. 145) oder *μ-Phenylbenzothiazol* (s. d.) über. *o*-, *m*-, *p*-Benzoyltoluid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, schmelzen bei 131° , 125° und 158° .

Diphenylbenzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 177° , aus Diphenylamin und Benzoylchlorid, sowie aus Diphenylharnstoffchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 20, 2119).

Benzoylbenzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NH.CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 105° (B. 26, 2273).

Methylendibenzamid, Hipparraffin $\text{CH}_2(\text{NH.CO.C}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 221° , entsteht aus Hippursäure bei der Oxydation mit PbO_2 und verd. SO_4H_2 oder verd. NO_3H , ferner aus Formaldehyd, Benzonitril und Salzsäure (B. 25, 311). **Aethylidendibenzamid**, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCOC}_6\text{H}_5)_2$, Schmp. 204° (B. 7, 159),

Aethylenbenzamid $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$, Schmp. 249°, giebt beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Aethylenbenzenyldiamin (B. 21, 2334).

Hippursäurealdehyd $C_6H_5CO.NH.CH_2COH$ (B. 27, 3093), sein Acetal entsteht aus Amidoacetal (I, 310).

Hippursäure, *Benzoylglycocoll* $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$, Schmp. 187°, zersetzt sich bei 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Sie findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, im Kuh- und Pferdeharn (*ἵππος* Pferd, *ὄρος* Harn), in geringer Menge tritt sie auch im Menschenharn auf. Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol scheiden sich eingenommen als Hippursäure aus. Sie entsteht 1) aus Benzamid und Monochloressigsäure, 2) aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (B. 15, 2740), 3) aus Glycocoll, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. 19, R. 307), 4) aus Glycocoll und Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen (B. 17, 1662).

Geschichte. 1829 erkannte Liebig in der Hippursäure eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung und gab ihr, um an ihr Vorwissen zu erinnern, den Namen Hippursäure. 1839 stellte Liebig die Zusammensetzung der Hippursäure fest. 1846 lehrte Dessaignes die Hippursäure durch Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Glycocoll und Benzoësäure spalten (J. pr. Ch. [1] 37, 244). Strecker wandelte 1848 die Hippursäure mit salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure um (A. 68, 54) und 1853 stellte Dessaignes die Hippursäure synthetisch dar aus Benzoylchlorid und Glycocollzink (A. 87, 325).

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch langes Kochen mit Natronlauge, rascher durch Mineralsäuren, wird sie in Glycocoll und Benzoësäure zerlegt.

Andere Umwandlungen der Hippursäure vgl. *Hipparaffin* (S. 190), *Benzoylglycolsäure* (S. 188). Verhalten gegen PCl_5 s. B. 19, 1170. Mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich Hippursäure zu *Benzoylamidozimmtsäurelactimid* (A. 275, 3).

Silbersalz $C_6H_5NO_3Ag$. Aethylester Schmp. 60° (J. pr. Ch [2] 15, 247), geht mit PCl_5 (2 Mol.) in *Hippuroflavin* $C_6H_5CO.N \begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown CO \\ \diagup C \end{matrix} \diagdown XCOC_6H_5$ (?), citronengelbe Krystalle über (B. 21, 3321; 26, 2324); mit Benzaldehyd und Natriumacetat in *Benzoylamidozimmtsäureester* (A. 275, 12). Phenylester, Schmp. 104°, liefert mit $POCl_3$ gekocht den *Anhydrohippursäurephenylester* $C_6H_5CO.N \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown C \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown CO \\ \diagup C \end{matrix} \diagdown$, Schmp. 42° (B. 26, 2641).

Hippurylhydrazin $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$, Schmp. 162°, aus Hippursäureaethylester und Hydrazin, vgl. *Hippurylphenylbutylen* (S. 118) und *Hippurazid* (S. 192).

7. Säurehydrazide (I, 224, 396; II, 111). Benzoylhydrazin $C_6H_5CO.NHNH_2$, Schmp. 112°, aus Benzoësäureester und Hydrazin; ist der Ester im Ueberschuss, so entsteht sym. Dibenzoylhydrazin ($C_6H_5CO.NH$)₂, Schmp. 233° (B. 27, R. 899) (s. auch Benzoylazimid S. 192). Sym. Benzoylphenylhydrazin, Schmp. 168° (B. 19, 1203). As. Benzoylphenylhydrazin, Schmp. 70° (B. 26, 945, R. 816). Dibenzoylphenylhydrazin $C_6H_5CO.N(C_6H_5).NHCOC_6H_5$, Schmp. 177°.

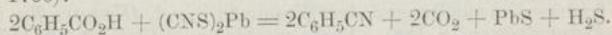
8. Acidylazide. Benzoylazid, *Stickstoffbenzoyl* $C_6H_5CON \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N$. Schmp. 29° , entsteht aus Benzoylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. 23, 3023). Es riecht intensiv nach Chlorbenzoyl, ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und explodiert beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagiert neutral. Wird durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt, durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in *Stickstoffkali* und Benzoesäure (B. 23, 3029), mit Alkohol in *Phenylurethan* $C_6H_5NH.COOC_2H_5$ und Stickstoff (B. 27, 779).

Hippurazid $C_6H_5.CO.NH.CH_2CO.N_3$, Schmp. 98° , aus Hippurylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. 27, 779), liefert mit verdünnter Schwefelsäure *Azimid* oder *Stickstoffwasserstoffsäure* (Anorg. Ch. 8. Aufl. S. 148) und Hippursäure.

9. Aromatische Monocarbonsäurenitrile.

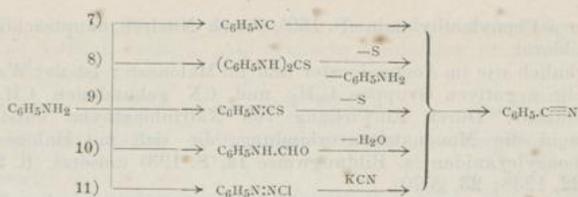
Die aromatischen Monocarbonsäurenitrile sind durch zahlreiche Reactionen genetisch mit den Hauptklassen der aromatischen Verbindungen verknüpft. Sie entstehen, wie die Fettsäurenitrile (I, 261), 1) aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, 2) aus den entsprechenden Säureamiden durch Wasserentziehung mit P_2O_5 , PCl_5 und $SOCl_2$ (B. 26, R. 401); 3) aus primären Phenylalkylaminen mit Brom und Alkalilauge; 4) aus den Aldoximen durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

Dazu kommt 5) die Bildung durch Destillation aromatischer Monocarbonsäuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (B. 17, 1766):



Kernsynthetische Bildungsweisen. 6) Ein unmittelbarer Ersatz der Halogene in den Halogenbenzolen durch die Cyangruppe findet nur ausnahmsweise statt; so beim Leiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf 200° . Dagegen setzen sich, eben so leicht wie die Halogenalkyle, die Phenylcarbinolchloride, z. B. $C_6H_5CH_2Cl$, mit Cyankalium zu Phenylfettsäurenitrilen um.

Ferner sind die Nitrile genetisch mit den Anilinen, Sulfosäuren und Phenolen verknüpft. Man bereitet aus Anilin: 7) Phenylcarbylamin und erhitzt, dann lagert sich letzteres um in das isomere Nitril, 8) Diphenylsulfoharnstoff und erhitzt mit Zink, 9) Phenylsenföhl und entschweifelt mit Cu, 10) Formanilid und destilliert mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinkstaub (B. 17, 73), 11) Diazobenzolchlorid und zerlegt mit Cyankalium und Kupfersulfat.



Ueber den theoretischen Werth der Bildungsweise 11) s. S. 20.

12) Aus den Alkalisalzen der Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. 13) Aus Triphenylphosphaten durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.

14) Alkylbenzylecyanide entstehen aus Natriumbenzylecyanid mit Halogenalkylen $C_6H_5.CHNa.CN + JC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)CN$ (S. 194).

Einige Phenylfettsäurenitrile finden sich in den Kressenarten.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzonitrile sind indifferent, angenehm riechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper. Von ihren zahlreichen Reactionen sei auf ihre Umwandlung durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren, durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Alkohol und Natrium, in primäre Amine hingewiesen. Sie vereinigen sich mit Jodwasserstoff zu *Amidjodiden*, mit Alkoholen und Salzsäure zu *Imidoäthern*, mit Anilinen zu *Amidinen*, und mit Hydroxylamin zu *Amidoximen*.

Benzonitril, *Cyanbenzol* $C_6H_5.CN$, Sdep. 191°, sp. Gew. 1,023 (0°), ist isomer mit Phenylcarbylamin (S. 169). Es wird am besten nach Bildungsweise 5) aus Benzoësäure oder nach 12) aus benzolsulfosaurem Kalium gewonnen. Es bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel. In rauchender Schwefelsäure gelöst oder mit Natrium gekocht polymerisirt sich Benzonitril zu *Kyaphenin* (s. d.) $C_3N_3(C_6H_5)_3$. Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril (S. 53). Andere Umwandlungen s. Benzimidoäther, Thio-benzamid.

Alphylecyanide: o-, m-, p-Tolnitril, *Cyantoluole* $CH_3C_6H_4CN$ siedeln bei 203°, 213° und 218°. Die p-Verbindung schmilzt bei 29°. p-Xylylsäurenitril, Sdep. 231° (B. 18, 1712). 1,3-Xylyl-4-säurenitril, Schmp. 24°, Sdep. 222° (B. 21, 3082). Cumonitril $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$, Sdep. 244°.

Phenylfettsäurenitrile: **Benzyleyanid**, *Phenylacetoneitril* $C_6H_5CH_2NH_2$, Sdep. 232°, sp. Gew. 1,014 (18°), isomer mit den drei Tolunitrilen. Es kommt im ätherischen Oel der Kapuzinerkresse *Tropaecolum majus* und der Gartenkresse *Lepidium sativum* vor (B. 7, 1293). Man stellt es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid dar. Durch Verseifen giebt es Phenyllessigsäure oder α-Toluylsäure (S. 186), durch

Reduction β -Phenylaethylamin (S. 169), durch Nitriren hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid.

Aehnlich wie im Acetessigester und im Malonester ist der Wasserstoff der an die negativen Gruppen C_6H_5 und CN gebundenen CH_2 Gruppe leicht ersetzbar. Durch Einwirkung von Natriumaethylat entsteht aus Benzylcyanid die Mononatriumverbindung, die sich mit Halogenalkylen zu Alkylbenzylcyaniden (s. Bildungsweise 14, S. 193) umsetzt (B. 21, 1291, R. 197; 22, 1238; 23, 2070).

Mit Natriumaethylat und salpetriger Säure geht das Benzylcyanid in Isonitrosobenzylcyanid (s. Phenylglyoxalsäure), mit Natriumaethylat und Benzaldehyd in α -Phenylzimmtsäurenitril $C_6H_5C(CN):CH.C_6H_5$ über (B. 22, R. 199).

Methylbenzylcyanide, *Tolylacetonitril* $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$, o-Verbindung, Sdep. 244°, m-Verbindung, Sdep. 241°; p-Verbindung, Schmp. 18°, Sdep. 243° (B. 18, 1281; 21, 1331).

β -Phenylpropionitril, *Hydrozimmtsäurenitril* $C_6H_5CH_2CH_2CN$, Sdep. 261° (corr.) findet sich im ätherischen Oel der Brunnenkresse *Nasturtium officinale* (B. 7, 520; B. 26, 1971).

α -Phenylpropionitril, *Hydratopasäurenitril* $C_6H_5CH(CH_3)CN$, Sdep. 231° (A. 250, 123, 137).

B. Benzenylverbindungen.

Ausser den Benzonitrilen gehören die Körperklassen 10 bis 26 (S. 200) zu den Benzenylverbindungen.

10. Amidhalogenide. 11. Imidchloride. 12. Phenylhydrazidimidchloride (I, 229, 264).

Benzamidchlorid $C_6H_5CCl_2NH_2$ (?), entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Benzonitrillösung (B. 10, 1891). Benzamidbromid, *Phenylidibromformamid* $C_6H_5CBr_2NH_2$, Schmp. 70° (A. 149, 307). Benzamidjodid, *Phenyldijodformamid* $C_6H_5CJ_2NH_2$, schmilzt bei 140° unter Zersetzung (B. 25, 2536), es entsteht beim Eingiessen von Benzonitril in conc. wässrige Jodwasserstoffsäure. Ammoniakbasen verwandeln es in Benzoësäure zurück.

Dimethylbenzamidchlorid $C_6H_5.CCl_2N(CH_3)_2$, Schmp. 36°, aus dem Amid mit Phosgen.

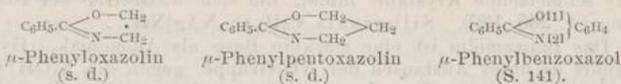
Benzanilidimidchlorid $C_6H_5CCl:NC_6H_5$, Schmp. 40°, Sdep. 310°, entsteht aus Benzanilid mit PCl_5 (Wallach, A. 184, 79) und aus Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C=N.OH$ mit PCl_5 , durch intramolekulare Atomverschiebung des Chlorides $(C_6H_5)_2C=NCl$. Durch Wasser oder Alkohol wird es in Salzsäure und Benzanilid zerlegt. Andere Umwandlungen des Benzanilidimidchlorides vgl. Thiobenzanilid w. u.

Durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf Natriumacetessigester oder Natriummalonensäureester entstehen *Anilbenzenylverbindungen*, β -Ketonsäureabkömmlinge, die durch Erhitzen in Phenylcholinolincarbonsäuren (s. d.) übergehen.

Benzphenylhydrazidimidchlorid $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$, Schmp. 131°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von PCl_5 auf sym. Benzoylphenylhydrazin $C_6H_5.CCl:N.N(C_6H_5)POCl_2$ durch Alkohol (B. 27, 2122).

13. Imidoäther aromatischer Carbonsäuren (I, 265). Die Chlorhydrate von Imidoäthern entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung eines Nitrils (Pinner, B. 16, 1654; B. 21, 2650;

23, 2917). Durch Wasser werden die Imidoätherchlorhydrate in Säureester und Salmiak zerlegt. Als cyclische Imidoäther aromatischer Carbonsäuren hat man:



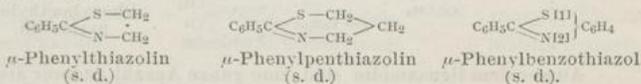
aufzufassen.

Benzimidonethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, dickes Oel, entsteht auch aus Benzamidsilber (S. 190) und Jodaethyl. Sein Chlorhydrat zerfällt bei 120° in Benzamid und Aethylchlorid. Der freie Imidoäther zersetzt sich beim Erhitzen oder Stehen in Alkohol und Kyaphenin (S. 193). Mit Ammoniak liefert er *Benzamidin* (s. d.), mit Hydroxylamin: *Benzamidoxim* (s. d.), mit Hydrazin: *Benzenylhydrazidin*.

14. Thiamide aromatischer Carbonsäuren. Thiobenzamid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{SH})\text{NH}$, Schmp. 116° , entsteht beim Einleiten von H_2S in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Benzonnitrillösung (B. 23, 158) und aus Benzylamin mit Schwefel bei 180° (A. 259, 304). Durch Zink und Salzsäure wird es in Benzylamin (S. 168), durch Jod in *Dibenzenzylazosulfim* (s. d.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ (B. 25, 1588), durch Aethylenbromid in $\mu\text{-Phenylthiazolin}$ (s. u.), mit Trimethylenbromid in $\mu\text{-Phenylpenthiazolin}$ (s. Imidothioäther), mit Aethylendiamin: *Benzenyläthylendiamin* (s. d.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$ (B. 25, 2134) übergeführt.

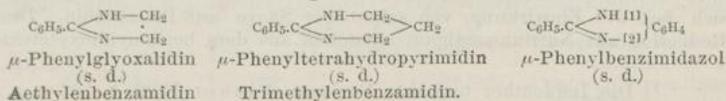
Thiobenzanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH.C}_6\text{H}_5$, Schmp. 98° , gelbe Tafeln oder Prismen. Es bildet sich: 1) aus Benzenylphenylamidin mit H_2S bei 100° , 2) mit CS_2 neben Rhodanwasserstoffsäure bei 110° (A. 192, 29); 3) aus Benzanilidchlorid mit H_2S ; 4) aus Benzamid mit P_2S_5 ; 5) aus Phenylsenföhl, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 25, 3525). Durch Erhitzen und durch Oxydation geht es in Benzenylamidothiophenol (S. 145) über.

15. Imidothioäther aromatischer Carbonsäuren entstehen in Form der Chlorhydrate aus Nitrilen, Mercaptanen und Salzsäure (vgl. Imidoäther). Als cyclische Imidothioäther der Benzoësäure sind folgende Verbindungen aufzufassen:



Benzimidothioaethyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{S.C}_2\text{H}_5$, ölförmig, zerfällt leicht in Benzonnitril und Mercaptan (A. 197, 348).

16. Amidine aromatischer Monocarbonsäuren (I, 229, 265) entstehen aus den Nitrilen, Imidoäthern, Imidchloriden und Thioamiden mit Ammoniak und Ammoniakbasen. Den cyclischen Imidoäthern und Imidothioäthern entsprechen die cyclischen Amidine, die man natürlich auch als Abkömmlinge von Diaminen (S. 82) auffassen kann:



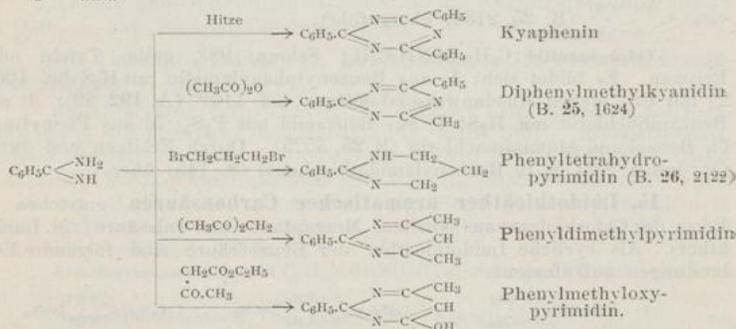
p-Ni
erstoff
Gruppe
aus
alkylen
1291,
cyanid
thylat
über
ndung,
Sdep.
Sdep.
rtium
Sdep.
bis 26
azid-
n Salz-
romid,
Benz-
unter
nitril in
es in
n Amid
ent-
henon-
iebung
n Salz-
imidid-
etessig-
ungen,
säuren
ent-
hydra-
Chlor-
re auf
2650;

Benzamidin ¹⁾, *Benzenylamidin* $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow NH \\ \leftarrow NH_2 \end{smallmatrix}$, Schmp. 75—80°, entsteht aus seinem Chlorhydrat $C_7H_8N_2.HCl + 2H_2O$, das glasglänzende bei 72° schmelzende Krystalle bildet, die sich wasserfrei bei 169° verflüssigen (A. 265, 130). Silbersalz $C_6H_5.C(=NAg)NH_2$.

Das Benzamidin ist eine stärkere Basis als Ammoniak. Hydroxylamin führt es unter Austausch der NH Gruppe gegen die N(OH) Gruppe in ein Amidoxim über. Diazobenzol giebt mit Benzamidin: *Benzamidindiazobenzol* (s. w. u.); Benzaldehyd: *Benzalbenzamidin*, Schmp. 175°; Phenylisocyanat: *Benzenyldiphenyldiureid* $C_6H_5.C(N.CONHC_6H_5).NHCO.NHC_6H_5$, Schmp. 172°; Phenylsenföhl: *Benzamidinphenylthioharnstoff* $C_6H_5.C(NH).NHCS.NHC_6H_5$, Schmp. 125°; Chlorkohlensäureäther: *Benzamidinurethan* $C_6H_5.C(NH).NHCO_2C_2H_5$, Schmp. 58°, das beim Erhitzen in *Diphenyloxykyanidin* übergeht; Phosgen: *Bibenzamidinharnstoff* $CO(NH.C(NH).C_6H_5)_2$, Schmp. 289° und *Diphenyloxykyanidin*.

Merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin, bei der die *Benzenyldioxytetrazotsäure* (s. w. u.) entsteht.

Heteroringbildungen des Benzamidins. Beim Erhitzen für sich geht das Benzamidin in *Kyaphenin* über; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Diphenylmethylkyanidin*, mit Trimethylenbromid in *Trimethylenbenzamidin* oder *μ-Phenyltetrahydropyrimidin*; mit Acetylaceton in *Phenylmethylpyrimidin*; mit Acetessigester in *Phenylmethylpyrimidin*:



Ausser dem Benzamidin sind eine ganze Anzahl anderer aromatischer Amidine bekannt, auch zahlreiche Alkyl-, Phenyl- und Benzylsubstitutionsprodukte der einfachen Amidine, wie die *Aldehydine* (S. 85). Wie aus der Beschreibung der Benzamidins hervorgeht, sind die Amidine ungemein reaktionsfähige Verbindungen, deren Untersuchung die Chemie der Stickstoffkohlenstoff-Ringsysteme wesentlich förderte. Sehr ähnlich wie das Benzamidin verhält sich das *Furfuramidin* (s. d.).

17. Dioxytetrazotsäuren. Die freie *Benzenyldioxytetrazotsäure* $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \leftarrow N=N.OH \\ \leftarrow N-NO \end{smallmatrix}$ (?) ist nicht bekannt, ihr *Benzamidinsalz*, Schmp. 178°, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen aus dem benzenyldioxytetrazot-

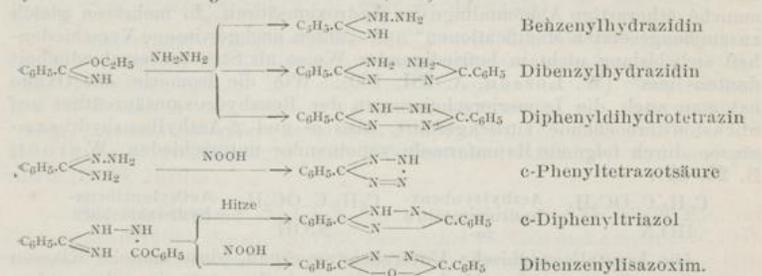
¹⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate, Pinner 1892, S. 152 u. a. m.

saurem Kalium: Benzenyloxytetrazotsäure $C_6H_5N_4O + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 175° unter Verpuffung, und Benzenyltetrazotsäure (s. d.) (Lossen A. 263, 73; 265, 129).

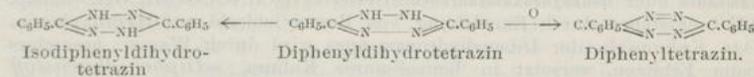
18. Hydrazidine oder Amidrazone aromatischer Monocarbonsäuren. Im Anschluss an das Phenylhydrazin waren einige Vertreter der aliphatischen Phenylhydrazidine zu besprechen. Die einfachen aromatischen Hydrazidine entstehen durch Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther. Am eingehendsten untersucht ist das

Benzenylhydrazidin $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{NH.NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ oder $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{N.NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ (?), eine nicht in reinem Zustand aus den Salzen abgeschiedene Verbindung. Seine Benzoylverbindung $C_6H_5:(NH)NH.NHCO.C_6H_5$ schmilzt bei 188° , spaltet langsam schon bei 120° Wasser ab, um in *c-Diphenyltriazol* überzugehen, während es mit salpetriger Säure *Dibenzenylnisozxim* (s. d.) bildet.

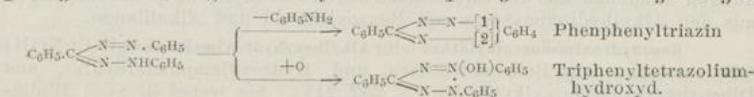
Neben dem Benzenylhydrazidin bilden sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Benzimidoäther: *l*-Benzenylhydrazidin $C_6H_5.C:(NH).NH.NH(NH:C_6H_5)$ (?) oder $C_6H_5C(NH_2):N.N:(NH_2)C_6H_5$ (?), Schmp. 202° und *Diphenyldihydrotetrazin* (s. d.). Mit salpetriger Säure geht das Benzenylhydrazidin in *Phenyltetrazotsäure* (s. d.) über.



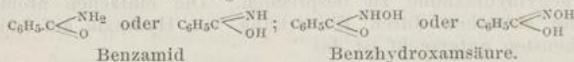
Das Diphenyldihydrotetrazin lagert sich mit Säuren leicht in *Isodiphenyldihydrotetrazin* um; an der Luft oxydirt es sich zu *Diphenyltetrazin* (Pinner, B. 27, 3273; 28, 465):



19. Formazyverbindungen aromatischer Monocarbonsäuren (vgl. S. 117). **Formazybenzol** $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{N-N.C}_6H_5 \\ \text{N-NH.C}_6H_5 \end{smallmatrix}$, Schmp. 173° , bildet rothe Blättchen mit grünlichem Metallglanz. Es entsteht 1) aus Benzaldehydphenylhydrazon (S. 174) mit Diazobenzol (S. 116) in alkalischer Lösung (B. 27, 1690); 5) aus Benzenylamidoxim (S. 199) und Phenylhydrazin (B. 27, 160); 3) aus Benzphenylhydrazidimidchlorid (S. 194) mit Phenylhydrazin. Die Heteroringbildungen von Formazyverbindungen wurden früher bereits erwähnt, vgl. S. 117. Formazybenzol giebt mit Schwefelsäure in Eisessig *Phenyltriazin* (s. d.), durch Oxydation: *Triphenyltetrazoliumhydroxyd*:

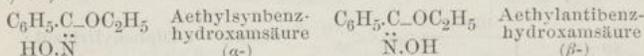


20. Hydroxamsäuren, ihre Aether und Ester. Bei dem Benzamid wurden die beiden Structurformeln erwähnt, die für das Benzamid theoretisch möglich sind: die *Benzamidformel* und die *Benzimidosäureformel*. Denkt man sich in diesen Formeln ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man die beiden für eine Hydroxamsäure theoretisch möglichen Formeln:



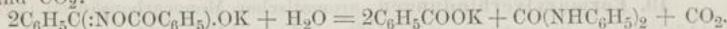
Für die Carbonsäureamide zieht man die Amidformel vor, von der Imidosäureformel leiten sich die Imidoäther ab. Für die Benzhydroxamsäuren hält man dagegen die Oximidosäureformel für wahrscheinlicher. Den Imidchloriden entsprechen *Hydroximsäurechloride*, den Amidinen entsprechen *Amidoxime*.

Von einer Hydroxamsäure leiten sich zahlreiche Aether und Ester ab durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der $\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OH} \end{array}$ Gruppe durch Alkyl- oder Acyldgruppen. Während die freie Benzhydroxamsäure und ihre Homologen nur in je einer Form bekannt geworden sind, treten manche ätherartige Abkömmlinge der Hydroxamsäuren „in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen“ auf, „deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Structurverschiedenheit deuten liess“ (W. Lossen, A. 281, 169). Wie die Isomerie der Oxime hat man auch die Isomererscheinungen der Benzhydroxamsäureäther auf Stickstoffstereochemie zurückgeführt, also α - und β -Aethylbenzhydroxamsäuren durch folgende Raumformeln voneinander unterschieden (Werner, B. 25, 32):



Die krystallographische Untersuchung ergab, dass manche Klassen amidartiger Derivate des Hydroxylamins beinahe stets in polymorphen Modificationen auftreten.

Benzhydroxamsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{OH}$, Schmp. 124° und **Dibenzhydroxamsäure** oder **Benzhydroxamsäurebenzoyl ester** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOCOC}_6\text{H}_5)\text{OH}$, Schmp. 161° , entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt in benzoësaures Kalium, *s-Diphenylharnstoff* und CO_2 :



Da sich der *s-Diphenylharnstoff* mit Salzsäure in Anilin und CO_2 spalten lässt, so ist man im Stande mit Hilfe dieser, der Verallgemeinerung fähigen Reactionen die Benzoësäure in Anilin umzuwandeln, die CO_2H Gruppe durch die NH_2 Gruppe zu ersetzen (A. 175, 313). Die Alkyläther der Dibenzhydroxamsäure sind in zwei Modificationen bekannt: α -(syn)-Methyläther, Schmp. 53° , β -(anti)-Methyläther, Schmp. 55° ; α -(syn)-Aethyläther, Schmp. 58° , β -(anti)-Aethyläther, Schmp. 63° (A. 205, 281; 281, 235). Die α -Verbindungen entstehen aus den Silbersalzen durch Jodalkyle, die β -Verbindungen aus den Alkylhydroximsäuren mit Benzoylchlorid und Alkalilauge.

Benzhydroxamsäurealkyläther oder **Alkylbenzhydroxamsäuren** $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{OR}'$ entstehen aus Benzimidoäthern und Hydroxylaminchlorhydrat, aus Dibenzhydroxamsäurealkyläthern (A. 252, 211). Sie treten in zwei Modifi-

cationen auf. α -(syn)-Methyläther, Schmp. 64°; β -(anti)-Methyläther, Schmp. 101°; α -(syn)-Aethyläther, Schmp. 53°; β -(anti)-Aethyläther, 68°.

Von den Alkylbenzhydroximsäuren leiten sich wiederum Alkyl- und Acidyläther ab.

Tribenzoylhydroxylamin $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5)O.COC_6H_5$, entsteht in drei Modificationen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrat: α -Modification, Schmp. 100°; β -Modification, Schmp. 141°; γ -Modification, Schmp. 112°. Mit Salzsäure gehen die α - und γ -Modification in die β -Modification über (A. 281, 274).

21. Benzhydroximsäurehaloide. Es sind sowohl die freien Chloride, als Aether der Fluoride, Chloride und Bromide bekannt. Die freien Chloride entstehen aus den entsprechenden Benzaldoximen durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung. Die Aether entstehen aus den Amidoximäthern durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren und Alkalinitrit, sowie aus den Hydroxamsäurealkyläthern durch PCl_5 (A. 252, 217).

Benzhydroximsäurechlorid $C_6H_5.C(:NOH)Cl$, Schmp. 48°, aus Benzaldoxim, geht mit Ammoniak in Benzenylamidoxim über (B. 27, 2193, 2846). Benzenylmethoximchlorid $C_6H_5.C(:NOCH_3)Cl$, Sdep. 225°. Benzenyläthoximbromid $C_6H_5.C(:NOC_2H_5)Br$, Sdep. 239° (B. 24, 3454).

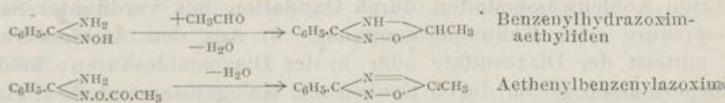
Benzenylhydroximsäure $C_6H_5.C(:NOCH_2CO_2H).OH$, Schmp. 135° bis 138°, entsteht mit Kalilauge aus Benzenylnitroximessigsäure $C_6H_5.C(:NO.CH_2CO_2H)ONO$, Schmp. 95°, dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Benzenylamidoximessigsäure (s. u.). Benzenylfluor-, -chlor-, -bromoximessigsäure schmelzen alle drei bei 135°; sie entstehen aus Benzenylamidoximessigsäure mit Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumnitrit (B. 26, 1570).

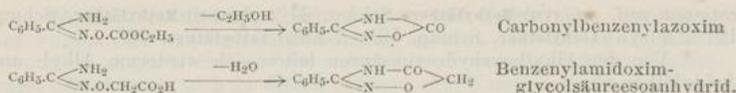
22. Amidoxime entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (S. 195), Nitrile (S. 193), Imidoäther (S. 195) und Amidine (S. 196). Durch Eisenchlorid werden die Amidoxime in alkoholischer Lösung tiefroth gefärbt.

Benzenylamidoxim, *Benzhydroxamsäureamid* $C_6H_5.C(:NOH)NH_2$, Schmp. 79°. Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitritreaction. Salpetrige Säure führt es in Benzamid über. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzalkalien zu Salzen, wie $C_6H_5.C(:NOH).NH_2HCl$ und $C_6H_5.C(:NH_2):NOK$, von denen die letzteren mit Alkyljodiden die Aether liefern. Methyläther $C_6H_5.C(:NH_2):NOCH_3$, Schmp. 57°, Aethyläther Schmp. 67° (A. 281, 280).

Acetylbenzenylamidoxim $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).NH_2$, Schmp. 16° (B. 18, 1082). Benzenyloximidokohlensäureester $C_6H_4.C(:NH_2):NOCO_2C_2H_5$, Schmp. 127°. Benzenyloximidoglycolsäure $C_6H_5.C(:NH_2):NO.CH_2CO_2H$, Schmp. 123°.

Heteroringbildungen der Amidoxime. 1) Die Amidoxime condensiren sich mit Aldehyden der Fettreihe zu *Hydrazoximen*. Die oben angeführten Säureabkömmlinge der Amidoxime spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser oder Alkohol ab und geben Anhydride, die man theilweise als *Azoxime* bezeichnet hat:





23. Aromatische Nitrolsäuren, wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NO}_2$, sind noch nicht bekannt (B. 27, 2193).

Derivate der Orthobenzoësäure (vgl. I, 230).

24. Orthobenzoësäureaethylester, *Aethylorthobenzoat*, *Benzenyläthyläther* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Sdep. 220—225⁰, aus Phenylchloroform und Natriumäthylat (I, 252).

25. Benzotrichlorid, *Phenylchloroform*, *Benzoësäuretrichlorid*, *Benzenyltrichlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, Schmp. —22,5⁰ (B. 26, 1053), Sdep. 213⁰, sp. Gew. 1,38 (14⁰), ist isomer mit den Chlorbenzalchloriden, Dichlorbenzylchloriden und den Trichlortoluolen. Das Phenylchloroform steht zur Benzoësäure oder Phenylameisensäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Methylchloroform zur Essigsäure oder Methylameisensäure (I, 252). Es entsteht 1) beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet (A. 146, 330); 2) aus Benzoylchlorid mit Phosphorpentachlorid (A. 139, 326). Durch Erhitzen mit Wasser auf 100⁰ geht es in Benzoësäure, durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid über. Es lässt sich leicht mit Anilinen und Phenolen zu Triphenylmethanabkömmlingen condensiren (B. 15, 232; A. 217, 223).

26. Orthobenzoësäurepiperidid $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N.C}_5\text{H}_{10})_2$, Schmp. 80⁰, aus Benzotrichlorid und Piperidin in der Wärme.

Zu den Derivaten der Orthobenzoësäure gehören auch die Benzamidhalogenide (S. 194).

Substituirte aromatische Monocarbonsäuren.

Von den substituirten aromatischen Monocarbonsäuren werden nur diejenigen im Anschluss an die Monocarbonsäuren abgehandelt, bei denen eine Substitution der am Benzolrest stehenden Wasserstoffatome stattgefunden hat. Auch zeigen einige Orthosubstitutionsproducte die Fähigkeit, unter Abspaltung von Wasser innere Anhydride, heterocyclische Verbindungen zu bilden.

Ueber das Verhalten der 2,6-substituirten Carbonsäuren bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure s. S. 188.

1. Halogenbenzoësäuren entstehen: 1) Durch Substitution der Benzoësäuren oder Nitrile, wobei das erste substituierende Halogenatom vorzugsweise in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt (S. 53). 2) Aus m- und p-halogensubstituirten Toluolen und höheren Homologen durch Oxydation mit Chromsäure, aus den o-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. 3) Aus den Amidosäuren a) mittelst der Diazosulfate oder b) der Diazoamidosäuren; beide Körperklassen geben durch Kochen mit Halogenwasserstoffen: Ha-

logencarbonsäuren. So werden aus den Diazoamidobenzoësäuren die Fluorbenzoësäuren erhalten (B. 15, 1197).

4) Aus Oxyssäuren mit Phosphorpentachlorid (vgl. Salicylsäure). 5) Kernsynthetisch aus Halogennitrobenzolen mit Cyankalium und Alkohol bei 200—230°. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung am Benzolrest ein (B. 8, 1418). Das Nitril geht bei der Reactionstemperatur in die Säure über. Aus m-Chlornitrobenzol entsteht o-Chlorbenzoësäure, aus p-Chlornitrobenzol m-Chlorbenzoësäure. 6) Aus den Halogenanilinen durch die Diazoverbindungen u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Schmelzpunkte der monohalogen-substituirten Benzoësäuren ist ersichtlich, dass die Orthoderivate am niedrigsten, die Paraderivate am höchsten schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt mit dem Atomgewicht des substituierenden Halogens. Die Orthoderivate sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von den Meta- und Paraisomeren unschwer zu trennen sind. Mit Kali verschmolzen geben die Halogenbenzoësäuren die entsprechenden Oxybenzoësäuren.

Fluorbenzoësäure:	o-:	Schmp. 118°;	m-:	Schmp. 124°;	p-:	Schmp. 181°.
Chlorbenzoësäure:	o-:	" 137°;	m-:	" 153°;	p-:	" 240°.
Brombenzoësäure:	o-:	" 147°;	m-:	" 155°;	p-:	" 251°.
Jodbenzoësäure:	o-:	" 162°;	m-:	" 187°;	p-:	" 265°.

Zahlreiche Polychlor- und Polybrombenzoësäuren sind bekannt. Man kann die fünf Wasserstoffatome des Phenyls der Benzoësäure durch Chlor oder Brom ersetzen.

2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren (S. 44). Durch Chloriren der drei Jodbenzoësäuren in Chloroform entstehen die drei Jodidchloridbenzoësäuren, die durch Behandeln mit Natronlauge die Jodosobenzoësäuren liefern, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen (B. 27, 2326). o-Jodosobenzoësäure $C_6H_4(JO)CO_2H$, atlasglänzende Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 244°; sie entsteht auch aus o-Jodbenzoësäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (B. 28, 83) und neben der bei 230° heftig explodirenden o-Jodobenzoësäure $C_6H_4(JO_2)CO_2H$ durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure mit Kaliumpermanganat. Für die o-Jodosobenzoësäure hat man auch die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} (OH) \\ | \\ [CO] \end{matrix} > O$ in Betracht gezogen, da sie wie die Laevulinsäure (I, 374) mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein Acetylderivat giebt: Acetjodosobenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} (OH) \\ | \\ [CO] \end{matrix} > O$, Schmp. 166° (B. 26, 1364).

3. Nitromonocarbonsäuren. Man hat nicht mehr als drei Nitrogruppen in den Benzolrest einer aromatischen Carbonsäure einführen können.

Nitrobenzoësäuren. 1) Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge o-Nitrobenzoësäure (20 pct.) und p-Nitrobenzoësäure (1,8 pct.) (A. 193, 202).

2) Durch Oxydation der drei Nitrotoluole, des o-Nitrotoluols mit

Kaliumpermanganat (B. 12, 443), des m- und p-Nitrotoluols durch Oxydation mit Chromsäuremischung (A. 155, 25). o- und p-Nitrobenzoesäure entstehen auch durch Oxydation von o- und p-Nitrobenzylchlorid mit MnO_4K (B. 17, 385) und von o- und p-Nitrozimmtsäure. 3) Aus den drei isomeren Nitranilinen durch Ueberführung in drei Nitrobenzonnitrile (B. 28, 150; Constitution s. S. 20, 91). Durch Nitriren von Benzonnitril entsteht fast nur m-Nitrobenzonnitril. Durch Verseifen mit Natronlauge geben die Nitronitrile die Nitrosäuren:

o-Nitrobenzoesäure, Schmp. 147°;	o-Nitrobenzonnitril, Schmp. 109°.
m-Nitrobenzoesäure, „ 141°;	m-Nitrobenzonnitril, „ 116°.
p-Nitrobenzoesäure, „ 238°;	p-Nitrobenzonnitril, „ 147°.

Die o-Nitrobenzoesäure schmeckt süß und und löst sich in 164 Th. Wasser (16°); sie giebt beim Nitriren die 2,6-, 2,5-, 2,4-Dinitrobenzoesäure und Styphninsäure (S. 149). Die m-Nitrobenzoesäure löst sich in 425 Th. Wasser (16°). Ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Nitriren geht sie in 2,5-Dinitrobenzoesäure über. Die p-Nitrobenzoesäure, auch *Nitrodacylsäure* genannt, ist sehr schwer löslich in Wasser. Beim Nitriren geht sie in 2,4- und 3,4-Dinitrobenzoesäure über. Durch Electrolyse ihrer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht p-*Amidophenolsulfosäure* (B. 28, R. 378, vgl. auch B. 28, R. 126). 2,4-, 3,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure werden durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 52) erhalten. Die Dinitrotoluole werden mit Chromsäuregemisch (B. 27, 2209) oder Kaliumpermanganat, das Trinitrotoluol mit Salpeter-Schwefelsäure bei 150–200° oxydirt.

2,4-Dinitrobenzoesäure, Schmp. 179°; 2,5-Säure, Schmp. 177°; 2,6-Säure, Schmp. 202°; 3,4-Säure, Schmp. 165°; 3,5- oder *gewöhnliche* Dinitrobenzoesäure, Schmp. 204°. 2,4,6-Trinitrobenzoesäure ($NO_2)_3C_6H_2CO_2H$ schmilzt bei 210° unter Abspaltung von CO_2 (B. 27, 3154; 28, R. 125).

Nitrohalogenbenzoesäuren. Beim Nitriren der m-Brombenzoesäure entstehen zwei o-Nitrosäuren, die beide durch Reduction Anthranilsäure geben: 3-Brom-2-nitrobenzoesäure, Schmp. 250° und 3-Brom-6-nitrobenzoesäure, Schmp. 139° (vgl. Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols S. 16). In den Nitrohalogenbenzoesäuren ist das Halogen wie in den Nitrohalogenbenzolen reactionsfähig (B. 22, 3282).

Nitrophenylessigsäuren $NO_2C_6H_4CH_2CO_2H$ entstehen durch Verseifen mit Alkalilauge aus den Nitrobenzylcyaniden, den Einwirkungsproducten von Cyankalium auf die Nitrobenzylchloride (S. 170) (B. 16, 2064; 19, 2635). Durch Nitriren von Phenylessigsäure entsteht hauptsächlich die p-Nitro- neben wenig der o-Nitrosäure und o,p-Dinitroessigsäure, Schmp. 166°.

o-, m-, p-Nitrophenylessigsäure, Schmp. 141°, 120°, 152°.
o-, m-, p-Nitrobenzylcyanide . . . „ 84°, 61°, 116°.

Nitrohydrozimmtsäuren $NO_2C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$. Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure bilden sich ebenfalls die p-Nitro- und die o-Nitrosäure, aus beiden die o,p-Dinitrosäure. Die o-Nitrosäure wird auch aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, dem ersten Reduktionsproduct der o,p-Dinitrosäure, die m-Nitrosäure aus der p-Acetamido-m-nitrohydrozimmtsäure bereitet (B. 15, 846; vgl. auch m-Nitrotoluol S. 52):

o-, m-, p-Nitrohydrozimmtsäure, Schmp. 113°, 118°, 163°.
o,p-Dinitrohydrozimmtsäure, „ 126° (B. 13, 1680).

o- und p-Nitrohydratropasäure $NO_2C_6H_4CH(CH_3)CO_2H$, Schmp. 110° und 87°, entstehen beim Eintragen von Hydratropasäure in stark abgekühlt, rauchende Salpetersäure (A. 227, 262).

4. Aromatische Amidomonocarbonsäuren.

Die aromatischen Amidomonocarbonsäuren entstehen durch Reduction der aromatischen Nitromonocarbonsäuren. Aehnlich dem Glycocoll bilden sie mit Alkalien und Mineralsäuren Salze, aber nicht mit Essigsäure, durch welche sie daher aus ihren Alkalisalzen gefällt werden. Wie das Glycocoll kann man die Monamidobenzoësäuren als cyclische Ammoniumsalze auffassen (I, 349). Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind durch Alkyl- und Acidylreste ersetzbar. Dimethylamidosäuren sind aus Dimethylanilinen, Phosgen und Aluminiumchlorid (S. 182) darstellbar. Acetamidobenzoësäuren gewinnt man durch Oxydation von Acetoluidinen.

Die o-Amidosäuren, von denen die o-Amidobenzoësäure und die o-Amidophenyllessigsäure zu dem Indigo, die o-Amidohydrozimmtsäure zu dem Chinolin in naher Beziehung stehen, geben unter Heteroringbildung merkwürdige Orthocondensationsproducte.

Anthranilsäure, o-Amidobenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \{11CO_2H \\ \{12NH_2 \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} \{11COO \\ \{12NH_2 \end{matrix}$

schmilzt bei 145° und spaltet sich beim Erhitzen in Anilin und Kohlensäure. Ihre wässrige Lösung schmeckt süß. Sie wurde zuerst aus *Indigo* (s. d.) durch Einwirkung von Kali erhalten (1841 Fritzsche), wobei man die Oxydation zweckmässig durch Zusatz von MnO₂ befördert (A. 234, 146). Sie entsteht durch Reduction der o-Nitrobenzoësäure und der beiden m-Brom-o-nitrobenzoësäuren (S. 202) mit Zinn und Salzsäure, aus Phtalimid bei der Behandlung mit Brom und Alkalilauge (B. 24, R. 966), sowie aus Anthranil, Acetanthranilsäure und Isatosäure (s. u.).

Durch salpetrige Säure wird die Anthranilsäure in wässriger Lösung in Salicylsäure, durch Natrium in amyalkoholischer Lösung in Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoësäure (s. d.) und n-Pimelinsäure (I, 445) umgewandelt (B. 27, 2466).

Aethyläther, Sdep. 260°, aus Isatosäure (s. u.) und Alkohol mit Salzsäure. Amid, Schmp. 108°, aus Isatosäure und Ammoniak (B. 18, R. 273). Phenylanthranilsäure C₆H₅NH[2]C₆H₄[1]CO₂H, Schmp. 181° (B. 25, 1734) (S. 205).

Formylanthranilsäure CHO.NH[2]C₆H₄[1]CO₂H, Schmp. 168°, aus Isatosäure beim Kochen mit Ameisensäure. Acetylanthranilsäure CH₃CO.NH[2]C₆H₄[1]CO₂H, Schmp. 185°, entsteht aus Anthranil und Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, sowie durch Oxydation von o-Acetoluid, von *Methylketol* (s. d.) und von *Chinaldin* (s. d.) mit MnO₄K. Aethylester Schmp. 61° und Amid, Schmp. 170°, entstehen aus den entsprechenden Anthranilsäureverbindungen mit Essigsäureanhydrid. Benzoylanthranilsäure, Schmp. 183° (B. 26, 1304).

Anthranil, o-Amidobenzoësäurelactam $C_6H_4 \begin{matrix} \{11CO \\ \{12NH \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} \{11CH \\ \{12N \end{matrix} > O$

bildet ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, das gegen 210° unter Zersetzung siedet. Man hat dieses innere Anhydrid

der o-Amidobenzoësäure, bis jetzt nicht aus der Säure erhalten, sondern 1) durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd mit der berechneten Menge Eisenvitriol und Ammoniak, oder mit Zinn und Eisessig (B. 15, 2105, 2572, 16, 2227; 28, 1382); 2) durch Kochen der o-Nitrophenoxyacrylsäure mit Wasser neben Anthroxanaldehyd (B. 16, 2222). In Alkalien löst es sich zu Salzen der Anthranilsäure; durch Reduction geht es in o-Amidobenzaldehyd und o-Amidobenzylalkohol über.

Carboxylanthranilsäuremethylester $\text{CO}_2\text{H.NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{CH}_3$, Schmp. 176° , entsteht neben Anthranilsäureester aus Isatosäure mit Methylalkohol bei 130° (B. 20, R. 813). **Carboxaethylanthranilamid** $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CONH}_2$, Schmp. 152° , aus dem Anthranilsäureamid mit $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

o-Uramidobenzoësäure $\text{NH}_2\text{CONH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 152° , aus Anthranilsäurechlorhydrat und Kaliumcyanat.

Isatosäure, Anthranilcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{N.CO}_2\text{H} \end{matrix}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO.O} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ (?) schmilzt gegen $233-240^\circ$ unter Zersetzung in CO_2 und Anthranil. Sie wurde zuerst erhalten durch Oxydation von Indigo in Eisessig mit Chromsäure (1885 H. Kolbe), später aus Anthranil und Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (B. 22, 1672). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Kochen mit conc. Salzsäure wird sie in CO_2 und Anthranilsäure gespalten. Mit Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin geht sie in die entsprechenden Amidverbindungen der Anthranilsäure über (B. 19, R. 65; 26, R. 585).

Kynursäure, Oxalylanthranilsäure, Carbostyrilsäure $\text{CO}_2\text{H.CO.NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sie entsteht aus den Chinolinderivaten: *Kynurin* (s. d.), *Kynurensäure* (s. d.), *o-Phenylchinolin* (s. d.), *Carbostyril* (s. d.), *Acet-tetrahydrochinolin* und aus *Indoxylsäure* (s. d.) durch Oxydation. Synthetisch wird sie durch Erhitzen von Anthranilsäure und Oxalsäure auf 130° erhalten (B. 17, 401; R. 110). **Monaethylester** $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO.NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 180° , wird bei der Oxydation von Indoxylsäure erhalten (B. 15, 778).

Dicyanaminobenzoyl $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} [1]\text{CO.N} \\ [2]\text{NH.C.CN} \end{matrix}$, schmilzt unter Zersetzung. Es entsteht aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in wässriger Lösung (B. 11, 1986).

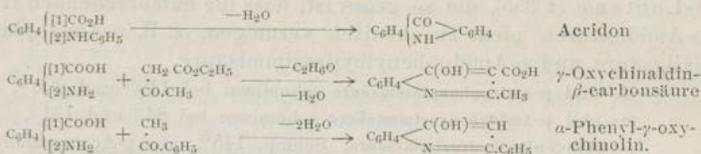
Aethoxyeyanaminobenzoyl $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} [1]\text{CO.N} \\ [2]\text{NH.C.OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. 173° , aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung (B. 2, 415). Es geht mit Ammoniak

in *o-Benzglycocynamidin*, *Benzoylenguandin* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} [1]\text{CO.NH} \\ [2]\text{NH.C.NH} \end{matrix}$ über, aus dem mit JCH_3 in stark alkalischer Lösung *o-o-Benzkreatinin* $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} [1]\text{CO} \text{---} \text{NH} \\ [2]\text{N(CH}_3\text{)} \text{---} \text{C.NH} \end{matrix}$ gebildet wird (B. 13, 977).

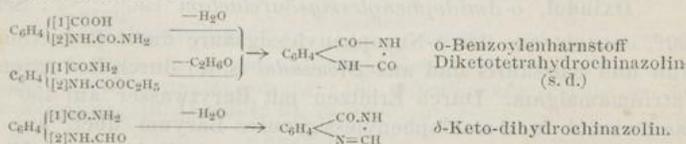
Dibromanthranilsäure entsteht aus o-Nitrotolnol mit Brom (S. 52).

Heteroringbildungen der Anthranilsäure und ihre Abkömmlinge. In dem Anthranil und der Isatosäure, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, kennt man Anthranilsäureverbindungen, die jedenfalls einen Heteroring enthalten, aber sie entstehen beide nicht aus der Anthranilsäure. Dagegen führen zahlreiche Reactionen dieser Säure zur Bildung von Heteroringen, die ein, zwei und drei Stickstoffatome im neuen Ring entfalten (vgl. o-Amidobenzylalkohol S. 170, o-Amidobenzylamin S. 171, o-Amidobenzaldehyd S. 177 und o-Amidoacetophenon S. 180).

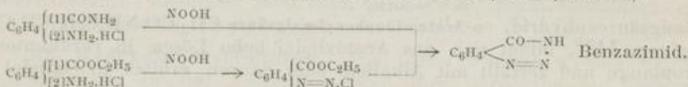
Mit Phenol condensirt sich Acetantranilsäure beim Erhitzen zu *Acridon*, das auch durch Erhitzen von Phenylantranilsäure entsteht (B. 25, 2740). Mit Acetophenon und Acetessigester condensirt sich Anthranilsäure zu *Chinolinderivaten* (B. 27, 1396):



Aus Anthranilsäure und Anthranilsäureamid entsteht beim Erhitzen mit Harnstoff *o-Benzoylenharnstoff*, der sich auch aus Carboxaethyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen bildet (B. 2, 416; 22, R. 196), sowie aus Uramidobenzoësaure durch Mineralsäuren (B. 27, 976). Durch Erhitzen von Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-o-amidobenzamid entstehen *Ketodihydrochinazoline*. Die β -Methylverbindung wird auch aus Anthranilsäure mit Acetamid und aus Aceto-amidobenzoësaureaethylester mit Ammoniak erhalten (B. 20, R. 630; 22, R. 196; 27, R. 516). Die Condensationsproducte von o-Amidobenzoësaure mit Cyangas wurden schon weiter oben (S. 204) besprochen und formulirt.



Mit salpetriger Säure geht das Anthranilamid unmittelbar, der aus Anthranilsäureester zunächst entstehende o-Diazobenzoësaureester beim Behandeln mit Ammoniak in Benzazimid über (B. 21, 1538; R. 571):



m- und p-Amidobenzoësaure schmelzen bei 173^o und 186^o.

Chrysanissäure, 3,5-Dinitro-4-amidobenzoësaure (NO₂)₂(NH₂).C₆H₂CO₂H, Schmp. 259^o, goldgelbe Blättchen, entsteht aus 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoësaure beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak.

Diamidobenzoësauren (NH₂)₂C₆H₃CO₂H wurden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidobenzoësauren erhalten, sie zerfallen bei der trockenen Destillation in CO₂ und Phenylendiamine (S. 80). Wie die o-Phenylendiamine (S. 82), geben auch die Diamidobenzoësauren, die zwei Amidgruppen zueinander in Orthostellung enthalten, leicht heterocyclische Verbindungen, z. B. die 3,4-Diamidobenzoësaure, mit salpetriger Säure die 3,4-Azimidobenzoësaure (B. 15, 1880) (S. 82).

3,4,5-Triamidobenzoësaure (NH₂)₃C₆H₂CO₂H, aus Chrysanissäure durch Reduction, zerfällt beim Erhitzen in CO₂ und 1,2,3-Triamidobenzol (A. 163, 12). 2,3,5-Triamidobenzoësaure (B. 15, 2199).

Zahlreiche Amidosäuren, die sich von Alkylbenzoësauren ableiten, sind bekannt, ebenso Halogenamidosäuren, Nitroamidosäuren u. a. m.

Amidophenylfettsäuren entstehen aus den Nitrophenylfettsäuren. Besonders bemerkenswerth sind einige o-Amidophenylfettsäuren wegen ihrer Neigung innere Anhydride zu bilden: γ - oder δ -Lactame (I, 355), die so gross ist, dass die entsprechenden freien o-Amidosäuren nicht zu existiren vermögen, z. B. o-Amidophenyl-essigsäure und o-Amidophenylhydrozimmtsäure.

m- und p-Amidophenylessigsäure schmelzen bei 149° und 200°.

m- und p-Amidohydrozimmtsäure schmelzen bei 84° und 131°.

4-Amido-3-nitrohydrozimmtsäure, Schmp. 145°, aus p-Acetamidohydrozimmtsäure.

p-Amidohydratropasäure, Schmp. 128°, giebt mit salpetriger Säure Phloretinsäure (A. 227, 267).

γ - und δ -Lactame der o-Amidophenylfettsäuren. Als das einfachste o-Amidosäurelactam könnte man das Anthranil (S. 203) betrachten, indessen ist seine Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, auch wird es nicht aus Anthranilsäure erhalten. Die nächst höheren Homologen sind:

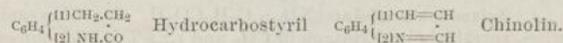
Oxindol, o-Amidophenylessigsäurelactam $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2CO \\ [2]NH \end{matrix}$, Schmp. 120°, entsteht aus der o-Nitrophenylessigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, und aus *Dioxindol* (s. d.) durch Reduction mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150° geht das Oxindol in o-amidophenylessigsäures Baryum über, aus dem durch Säuren das Oxindol abgeschieden wird (B. 16, 1704). Mit salpetriger Säure geht Oxindol in Isatoxim (s. d.) über.

Acetoxindol $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2CO \\ [2]N < COCH_3 \end{matrix}$, Schmp. 126°, entsteht aus Oxindol mit Essigsäureanhydrid. o-Acetamidophenylessigsäure $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, Schmp. 142°, bildet sich aus Acetoxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge und zerfällt mit Alkalien oder Säuren erhitzt in Oxindol und Essigsäure.

p-Amidooxindol $NH_2.C_6H_4.NO$ schmilzt gegen 200°, es entsteht durch Reduction von 2,4-Dinitrophenylessigsäure (S. 202) mit Sn und Salzsäure. Reducirt man mit Schwefelammonium, so erhält man 4-Amido-2-nitrophenylessigsäure, Schmp. 185° (B. 14, 824) vgl. o-Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure.

Atroxindol, o-Amidohydratropasäurelactam $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH(CH_3)CO \\ [2]NH \end{matrix}$, Schmp. 119°.

Hydrocarbostyryl, Amidohydrozimmtsäurelactam, Schmp. 163° aus o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Glaser und Buchanan 1869) (B. 15, 2103). Hydrocarbostyryl steht in einer ähnlichen Beziehung zum *Chinolin*, wie das Oxindol zum Indol:



p-Amidohydrocarbostyryl $NH_2.C_6H_4.NO$, Schmp. 211°, entsteht neben 4-Amido-2-nitrohydrozimmtsäure, Schmp. 139°, aus 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure.

5. Diazobenzoësäuren (S. 85) entstehen auf ähnliche Weise aus den mineralischen Salzen der Amidobenzoësäuren mit salpetriger Säure wie die gewöhnlichen Diazoverbindungen aus den Anilinsalzen. Aus dem Amid der o-Amidobenzoësäure bildet sich mit salpetriger Säure das *Benzazimid* (S. 205). Nitrate der drei Diazobenzoësäuren entstehen aus den Nitraten der drei Amidobenzoësäuren; sie explodiren heftig beim Erhitzen. Auch die Perbromide der 3-Diazobenzoësäure sind bekannt. Die Nitrate liefern beim Kochen mit Wasser die *Oxybenzoësäuren*, die Sulfate mit Halogenwasserstoffsäuren: *Halogenbenzoësäuren* (B. 18, 960). Die freien Diazobenzoësäuren sind sehr wenig beständig.

6. Diazoamidobenzoësäuren (S. 92) entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidobenzoësäuren. **Diazo-m-amidobenzoësäure** $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{N}=\text{N}-\text{NH}[3']\text{C}_6\text{H}_4[1']\text{CO}_2\text{H}$, orangerothes Pulver, giebt mit Fluorwasserstoff: m-Fluorbenzoësäure (S. 95):



7. Diazoimidobenzoësäuren $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} > \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ (S. 96) entstehen aus den Diazobenzoësäureperbromiden mit Ammoniak oder aus den Hydrazinbenzoësäuren mit salpetriger Säure. o-Verbindung, Schmp. gegen 70°; m-Verbindung, Schmp. 160°; p-Verbindung, Schmp. 185° (B. 9, 1658).

8. Azoxybenzoësäuren $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} < \begin{array}{c} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit alkoholischem Kali (S. 97). Die o-Verbindung schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Die m-Verbindung schmilzt bei 320° unter Zersetzung (B. 17, 1904; 24, R. 666).

9. Azobenzoësäuren $\begin{array}{c} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ entstehen aus den Nitrobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Die *Azobenzol-p-monocarbonsäure* wurde aus Amidoazobenzol erhalten (B. 19, 3022). o-, m- und p-Azobenzoësäure zersetzen sich beim Schmelzen. Beim Destilliren des Calciumsalzes entsteht *Azophenylen* oder *Phenazin* (s. d.).

10. Hydrazinbenzoësäuren. Die symmetrischen Hydrazobenzoësäuren entstehen aus den Azobenzoësäuren durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge. o-Hydrazobenzoësäure schmilzt bei 205°. m-Hydrazobenzoësäure $\text{CO}_2\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}.\text{NH}[1']\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{CO}_2\text{H}$. Die o- und m-Hydrazobenzoësäure lagern sich beim Kochen mit Salzsäure in *Diamidodiphenyldicarbonsäuren* (s. d.) um. Die Umlagerung der m-Hydrazobenzoësäure in p-Diamido-diphensäure ist für den Nachweis der Constitution der Diphensäure (s. d.) und damit der Constitution des Phenanthrens von Bedeutung.

Durch Reduction der Diazobenzoësäurechlorhydrate oder -nitrate erhält man o-, m-, p-Hydrazinbenzoësäure $\text{NH}_2\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, die mit Thioanilin behandelt o-, m- und p-Benzoësäurethionylhydrazon, Schmp. 155°, 231° und 258° (B. 27, 2555) liefern.

Beim Erhitzen geht die o-Hydrazinbenzoësäure in ein o-Hydrazinbenzoësäurelactazam $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} [1]\text{CO} \\ | \\ [2]\text{NH} \end{array} > \text{NH}$ über, das bei 242° unter Zers. schmilzt (A. 212, 333).

II. Sulfobenzoësauren.

Beim Sulfuriren der Benzoësaure mit dampfförmigem SO_2 entsteht hauptsächlich m-Säure neben wenig p-Säure (A. 178, 279). Die drei Monosulfobenzoësauren $\text{SO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ werden durch Oxydation der drei Toluolsulfosäuren mit MnO_4K (S. 181) erhalten. Oxydirt man statt der freien Säuren die Toluolsulfamide mit Kaliumpermanganat, dann geben m- und p-Toluolsulfamid: m- und p-Sulfaminbenzoësaure, während das o-Toluolsulfamid: das Benzoësauresulfimid oder die Anhydrosulfaminbenzoësaure, genannt Saccharin (B. 12, 469), giebt, aus dem man durch Verseifen mit Salzsäure bei 150° die o-Sulfobenzoësaure gewinnt.

o-Sulfobenzoësaure schmilzt wasserfrei über 250° . Sie erinnert im Verhalten an die *Phtalsäure* (s. d.), sie bildet z. B. *Phtalëine* (s. d.), ein Anhydrid und ein Imid. Dichlorid Schmp. 72° . o-Sulfobenzoësaureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{[1]CO} \\ \text{[2]SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 118° , aus der Säure mit Acetylchlorid.

o-Sulfaminbenzoësaure $\text{SO}_2\text{NH}_2\text{[2]C}_6\text{H}_4\text{[1]CO}_2\text{H}$ schmilzt bei $153-155^\circ$ unter Uebergang in das Sulfimid. Sie entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit rothem Blutlaugensalz (B. 19, R. 689) und aus ihrem inneren Anhydrid mit warmer Alkalilauge.

o-Anhydrosulfaminbenzoësaure, *Benzoësauresulfimid* $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{[1]CO} \\ \text{[2]SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NH}$, genannt **Saccharin** (vgl. I, 516), Schmp. 220° . Es wurde 1879 von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckt. Seine Darstellung wurde oben mitgeteilt. Der Körper wird technisch in beträchtlichen Mengen bereitet, um Verwendung als „Süsstoff“ zu finden, denn er ist 500mal süsser als Rohrzucker. Saccharin ist schwer löslich in Wasser, verhält sich ähnlich dem Succinimid und Phtalimid wie eine starke Säure, indem sie Imidsalze zu bilden vermag, von denen das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{[1]CO} \\ \text{[2]SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NNa}$ 400mal süsser als Rohrzucker ist.

Alle Sulfosäuren, deren Sulfogruppe sich in o-Stellung zu der Carboxylgruppe einer Alkylbenzoësaure befindet, vermögen *Sulfimide* oder *Sulfocarbonsäureimide* zu bilden.

Methylsaccharin $\text{CH}_3\text{[4]C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{[1]CO} \\ \text{[2]SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NH}$ (B. 25, 1737).

3,5-Disulfobenzoësaure entsteht durch Sulfuriren von Benzoësaure mit SO_4H_2 und P_2O_5 (B. 27, R. 118). 2,4-Disulfobenzoësaure, aus 2,4-Toluoldisulfosäure (B. 14, 1205).

1 b. Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwerthige aromatische Oxyalkohole oder Phenolalkohole.

Die einwerthigen aromatischen Oxyalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl noch ein oder mehrere mit dem Benzolkern verbundene Hydroxyle, die ihnen die Eigenschaften der Phenole verleihen. Einige Alkohole dieser Gruppe sind einfache Umwandlungsproducte lange bekannter Pflanzenstoffe.

Bildungsweisen. Von den bei den Benzylalkoholen angeführten Bildungsweisen führten einige auch zu Phenolalkoholen:

1) Die Reduction von entsprechenden Aldehyden und Ketonen; 2) die Behandlung von Aldehyden mit Alkalilauge, 3) von Amiden mit Natriumamalgam (B. 24, 175). 4) Mit den Benzylalkoholen sind sie durch die aromatischen Amidverbindungen verknüpft, die mit salpetriger Säure in die Oxybenzylalkohole übergehen. 5) Kernsynthetisch entstehen Phenolalkohole aus Phenolen mit Methylenchlorid (B. 13, 435) oder mit Formaldehyd und Natronlauge (B. 27, 2411; J. pr. Ch. 50, 225).

Monoxybenzylalkohole $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$. Die drei theoretisch denkbaren sind dargestellt, sie werden durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehyde mit Natriumamalgam erhalten; der bekannteste ist der *o*-Oxybenzylalkohol oder das *Saligenin*:

o-Oxybenzylalkohol Schmp. 82°.

m-Oxybenzylalkohol „ 67°.

p-Oxybenzylalkohol „ 110°.

Saligenin oder *o*-Oxybenzylalkohol wurde zuerst durch Spaltung des Glucosides *Salicin* (s. d.) mittelst *Emulsin* (I, 564) oder *Ptyalin* (I, 564) oder verdünnten Säuren erhalten (1845 Piria, A. 56, 37):

Salicin: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ Glucose.
Nach den allgemeinen Bildungsweisen wurde das Saligenin aus *Salicylaldehyd*, *Salicylstureamid*, *o*-*Amidobenzylalkohol* und aus *Phenol* bereitet.

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; seine Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Durch Behandlung mit Säuren geht es in einen harzartigen Körper: *Saliretin* genannt (*ῥητίνη* Harz), über. Es sind Aether und Substitutionsproducte des Saligenins bekannt, die theilweise aus den entsprechenden *Salicylabkömmlingen* bereitet wurden.

o-Oxybenzylamin, *Salicylamin*, Schmp. 121° (B. 23, 2744). *o*-Dioxybenzylamin, Schmp. 168° (B. 27, 1799). *p*-Oxyphenylaethylamin s. Tyrosin S. 248.

Anisalkohol, *p*-*Methoxybenzylalkohol* $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 45°, Sdep. 259°, bildet sich mit alkoholischem Kali aus Anisaldehyd (s. d.), in den er durch Oxydation übergeht.

p-Homosaligenin $\text{CH}_3[5]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 105°.

Hydrocumaron $\text{C}_6\text{H}_4[1]_{[2,0]}^{\text{CH}_2\text{CH}_3}$, Sdep. 188°, das innere Anhydrid des in freiem Zustand nicht bekannten *o*-Oxyphenylaethylalkohols, entsteht aus *Cumaron* (s. d.) mit Natrium in Alkohol (B. 25, 2409). *p*-Thymotinalkohol $\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_7[5]\text{C}_6\text{H}_2[4]\text{OH}[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 120° (B. 27, 2412).

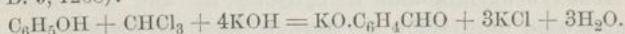
Dioxybenzylalkohole sind in freiem Zustand nicht bekannt, wohl aber sind durch Reduction einiger Aldehydäther mit Natriumamalgam Abkömmlinge des 2,5-Dioxy- und des 3,4-Dioxybenzylalkohols erhalten worden. [2,5]-*Dimethoxygentisinalkohol* $(\text{CH}_3\text{O})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Sdep. 278°.

VaniHylalkohol $\text{CH}_3\text{O}[3]\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 115°, aus *Vanillin* (S. 212).

Piperonylalkohol $\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{O} \text{ } 3 \\ \text{ } \text{ } 4 \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_5[1]\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 51°, aus *Piperonal* (S. 212).

2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde können 1) aus den Phenolalkoholen durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden, 2) durch eine wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, wobei sich das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl anlagert und in die Aldehydgruppe umwandelt (Reaction von Reimer, B. 9, 1268):



Verhalten. Die Phenolaldehyde zeigen dieselben Reactionen der Aldehydgruppe wie die Benzaldehyde. Sie werden durch Oxydationsmittel schwierig zu Phenolcarbonsäuren oxydirt, reduciren ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Am leichtesten werden sie durch schmelzendes Aetzkali in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Sie bilden, wie die Phenole, lösliche Alkaliphenolate, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Alkyläther gebildet werden.

2a. Monoxybenzaldehyde $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$, die drei der Theorie nach denkbaren sind bekannt. Am längsten kennt man den Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, den Anisaldehyd.

Salicylaldehyd, *o*-Oxybenzaldehyd, früher auch *salicylige* oder *spiroylige Säure* genannt, Sdep. 196^o, sp. Gew. 1,172 (15^o), findet sich im flüchtigen Oel von Spiraeaarten, z. B. *Spiraea ulmaria*. Es entsteht durch Oxydation von Saligenin (Piria 1839) und durch Spaltung von *Helicin*, dem Oxydationsproduct des Salicins (s. d.). Am leichtesten gewinnt man ihn neben p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol und trennt ihn vom p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt (vgl. Saligenin S. 209 und Salicylsäure S. 215). Wie alle Orthooxyaldehyde färbt er die Haut tiefgelb. Durch Reduction geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Salicylaldehydkalium $\text{KO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ gelbe Tafeln, Methyläther $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, Schmp. 35^o, Sdep. 238^o. Aethyläther Sdep. 248^o. Acetverbindung $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, Schmp. 37^o, Sdep. 253^o. Glucoseverbindung s. *Helicin*. *o*-Aldehydophenoxyessigsäure $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$, Schmp. 132^o, liefert unter Abspaltung von Wasser *Cumarilsäure* (s. d.). Salicylaldoxim, Schmp. 57^o, mit α - und β -Benzylhydroxylamin liefert Salicylaldehyd zwei verschiedene Benzylsalicylaldoximäther (B. 22, 3320). *o*-Anisaldoxim $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH:N(OH)}$, Schmp. 92^o (B. 23, 2741). Phenylhydrazon, Schmp. 142^o (B. 18, 1660). Nitrosalicylaldehyde s. B. 22, 2339.

m-Oxybenzaldehyd, Schmp. 104^o, Sdep. 240^o, entsteht durch Reduction

der m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam (B. 14, 969) und aus m-Nitrobenzaldehyd (B. 15, 2045). Oxim, Schmp. 87°. Phenylhydrazon, Schmp. 130° (B. 24, 826). Nitro-m-methoxybenzaldehyde s. B. 18, 2572.

p-Oxybenzaldehyd, Schmp. 116°, sublimirt, entsteht aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge neben Salicylaldehyd (s. d.). Oxim, Schmp. 65°. Phenylhydrazon, Schmp. 178°. Leicht zugänglich ist der Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, der sog.

Anisaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$, Sdep. 248°, sp. Gew. 1,123 (15°). Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation von Anethol (s. d.), das sich in verschiedenen ätherischen Oelen: Anisöl, Fenchelöl, Estragonöl findet, mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung.

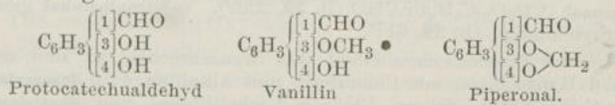
Homologe Monoxybenzaldehyde hat man nach der Reimer'schen Methode aus einigen Phenolen bereitet. Es lieferten:

	Schmp.	Sdep.	
o-Kresol:	o-Homosalicylaldehyd	17°	} (B. 24, 3667).
	o-Homo-p-oxybenzald.	115°	
m-Kresol:	m-Homosalicylaldehyd	54°	} 222°.
	m-Homo-p-oxybenzald.	110°	
p-Kresol:	p-Homosalicylaldehyd	56°	217°.
Pseudocumenol: [3,5,6]-Trimethylsalicylaldehyd.		105°	(B. 18, 2656).
Thymol (S. 132):	p-Thymotinaldehyd	133°	(B. 16, 2097).
Carvacrol (S. 132):	p-Carvacrotinaldehyd	flüssig	(B. 19, 14).

Die o-Oxybenzaldehyde sind leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Chloroform als die p-Oxybenzaldehyde. Die o-Oxybenzaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, geben schwer lösliche Natriumdisulfid-Verbindungen und färben sich mit Ammoniak gelb (B. 11, 770), vgl. *Cumarine*.

2b. Dioxybenzaldehyde.

Von den Dioxybenzaldehyden, die aus Dioxybenzolen mit Chloroform und Alkalilauge kernsynthetisch erhalten werden können, sind einige ätherartige Abkömmlinge des Protocatechualdehydes durch ihren Wohlgeruch ausgezeichnet, vor allen das Vanillin und das Piperonal oder Heliotropin. Beide Körper werden technisch dargestellt:



Protocatechualdehyd, [3,4]-Dioxybenzaldehyd, Schmp. 153° (B. 26, R. 701), wurde zuerst aus Piperonal (S. 212) erhalten (Fittig und Remsen 1871), ferner aus Vanillin, Isovanillin und Opianensäure durch Erhitzen mit Salzsäure. Kernsynthetisch entsteht es aus Brenzcatechin mit Chloroform und Alkalilauge. Er ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (S. 147) und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Durch schmelzendes Kali wird der Protocatechualdehyd in Protocatechusäure verwandelt.

Vanillin, *m*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Schmp. 80°, sublimirt leicht, ist der wirksame Bestandtheil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia*, die gegen 2 pct. davon enthalten (B. 9, 1287). Vanillin findet sich auch in der Orchidee *Nigritella suaveolens* (B. 27, 3409). Künstlich ist es zuerst aus dem Glucosid Coniferin (s. d.) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden (1874 Tiemann und Haarmann, B. 7, 613). Als Zwischenproduct der Oxydation wurde aus Coniferin *Glucovanillin* (s. d.) gewonnen, das durch Säuren oder Emulsin (I, 564) in Glucose und Vanillin gespalten wird (B. 18, 1595, 1657). Ferner entsteht Vanillin durch Oxydation von *Eugenol* (s. d.) (B. 9, 273). Kernsynthetisch wurde Vanillin neben *m*-Methoxyl-salicylaldehyd, Sdep. 266°, aus Guajacol, Chloroform und Kalilauge erhalten (B. 14, 2023).

Das Vanillin zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, in Protocatechualdehyd und CH_3Cl . Es verhält sich wie ein *p*-Oxybenzaldehyd (S. 211) und geht mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure über: zwei Thatsachen, aus denen seine Constitution folgt. Durch Natriumamalgam wird das Vanillin in Vanillylalkohol (S. 209) und das dem Hydrobenzoïn (S. 172) entsprechende Hydrovanilloïn umgewandelt. **Vanillinnoxim**, Schmp. 117° (B. 24, 3654).

Isovanillin, *p*-Methoxy-*m*-oxybenzaldehyd, Schmp. 116°, riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Es entsteht aus *Hesperitinsäure* (s. d.) durch Oxydation, aus *Opiansäure* (S. 231) durch Erhitzen mit Salzsäure. Protocatechualdehyddimethyläther (CH_3O)₂.C₆H₃.CHO, Schmp. 42°, Sdep. 283° (B. 11, 662).

Piperonal, Protocatechualdehydmethylenäther, *Heliotropin* (CH_2O)C₆H₃CHO, Schmp. 37°, Sdep. 263°, wurde durch Oxydation von Piperinsäure (s. d.) erhalten. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Protocatechualdehyd mit Alkali und Methylenjodid. Es riecht sehr angenehm nach Heliotrop. Durch Oxydation geht es in Piperonylsäure (S. 221), durch Reduction in Piperonylalkohol (S. 209) über. Oxim, Schmp. 110°. Phenylhydrazon, Schmp. 100°. Mit PCl_5 entsteht Piperonalchlorid (CH_2O)C₆H₃CHCl₂, und Dichlorpiperonalchlorid (OCl_2O)C₆H₃CHCl₂, letzteres wandelt sich mit kaltem Wasser in Dichlorpiperonal (OCl_2O)C₆H₃CHO, mit heissem Wasser in CO_2 , HCl und Protocatechualdehyd um (A. 159, 144; B. 26, R. 701). Brompiperonal (CH_2O)C₆H₃Br.CHO (B. 24, 2592). *o*-Nitropiperonal giebt Bidioxymethylenindigo (B. 24, 617).

Wie der Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, so sind aus Resorcin und Hydrochinon mit Chloroform und Alkalilauge: β -Resorcyaldehyd (HO)₂[_{3,4}]C₆H₃[1]CHO, Schmp. 135° (s. Umbelliferon) und Geitinsinaldehyd (HO)₂[_{2,5}]C₆H₃[1]CHO, Schmp. 99°, dargestellt worden. Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel Chloroform und Kali auch Dioxydialdehyde. Aus den Monomethyläthern von Resorcin und Hydrochinon entstehen, wie aus dem Guajacol, mit Chloroform und Alkalilauge stets je zwei Aldehyde: ein im Verhalten dem Salicylaldehyd gleichender, der die Aldehydgruppe in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl enthält, und einer mit der Aldehydgruppe in *p*-Stellung zu dem freien Phenolhydroxyl (B. 14, 2024).

2c. Tri- und Tetraoxybenzaldehyde. Durch Oxydation aromatischer aus Pflanzenstoffen enthaltener Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten wurden Alkyl- und Methyläther von Tri- und Tetraoxybenzaldehyden erhalten (B. 16, 2112; 17, 1086; 24, 3818). Aus Glycosyringaldehyd, einem Oxydationsproduct des *Syringins* (s. d.), entsteht durch Emulsion ein Trioxybenzaldehydäther (B. 22, R. 107).

3. Phenolmonoketone.

Man hat derartige Verbindungen 1) aus Amidoketonen erhalten (B. 18, 2691), 2) aus aromatischen β -Ketoncarbonsäuren (B. 25, 1308). Geeigneter aber sind die kernsynthetischen Methoden, die in der Einführung von Säureradicalen in Phenole und Phenolalkyläther bestehen: 3) Condensation von Phenolen mit Eisessig und anderen Fettsäuren durch Chlorzink- oder Zimmettrichlorid (B. 14, 1566; 23, R. 43; 24, R. 770) oder besser durch Phosphoroxychlorid (B. 27, 1983); 4) aus Phenolen durch Säurechloride (B. 22, R. 746); 5) aus Phenolalkyläthern und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 23, 1199).

o-Oxyacetophenon, Sdep. 213° nach Bildungsweise 2). **p-Oxyacetophenon**, Schmp. 107° nach Bildungsweise 1). **p-Acetylanisol**, **p-Methoxyacetophenon**, Schmp. 38°, Sdep. 258° nach Bildungsweise 5). **Propionylphenol** $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COCH}_2\text{CH}_3$, Schmp. 148° nach Bildungsweise 4).

Acetobrenzcatechin $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$, Schmp. 116° (B. 27, 1989). **Acetvanillon** $\text{HO}[4](\text{CH}_3\text{O})[3]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$, Schmp. 115°, entsteht bei der Oxydation von Acetugenol und synthetisch aus Guajacol nach Methode 5) (B. 24, 2855, 2869). **Acetoveratron** $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$, Schmp. 48° (B. 27, 1989). **Acetopiperon** $(\text{CH}_2\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, Schmp. 87°, aus Protocotin durch Oxydation mit MnO_2/K (B. 24, 2989; 25, 1127; 26, 2348).

Resacetophenon $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$, Schmp. 142°, entsteht nach Methode 3) und aus β -Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali (B. 16, 2123). Sein p-Methyläther, das **Paeonol** $\text{CH}_3\text{O}[4](\text{HO})[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$, Schmp. 45°, findet sich in der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan* einer Ranunculacee in Japan (B. 25, 1292).

Chinacetophenon $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$, Schmp. 202°, nach Bildungsweise 3). **Valerohydrochinon** $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_4\text{H}_9$, Schmp. 115°. Sein Chinhydrone entsteht durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Benzaldehyd und Valeraldehyd (B. 24, 1344).

Gallacetophenon $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{COCH}_3$, Schmp. 168°, nach Bildungsweise 3) (B. 27, 2737).

4. Phenolmonocarbonsäuren.

Die aromatischen Oxyssäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit denen eines Phenols, es sind **Phenolcarbonsäuren**. Ist dagegen das Hydroxyl in der aliphatischen Seitenkette enthalten, so zeigen diese aromatischen Alkoholsäuren (S. 227, 245) eine grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit den Oxyfettsäuren.

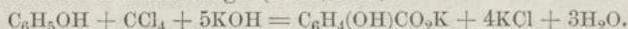
Bildungsweisen der Phenolmonocarbonsäuren.

A. Aus substituirten Carbonsäuren analog den Phenolen: 1) Durch Umwandlung der Amidosäuren in die Diazverbindungen mittelst salpetriger Säure und Kochen der letzteren mit Wasser. 2) Durch

Schmelzen der Sulfobenzoësäuren und Halogenbenzoësäuren mit Alkalien. B. Aus Verbindungen, die das Phenolhydroxyl bereits enthalten: 3) Durch Verschmelzen der homologen Phenole mit Alkalien, wobei die Methylgruppe am Kern zu der Carboxylgruppe oxydirt wird. 4) Durch Oxydation der Schwefel- oder Phosphorsäureester homologer Phenole und Verseifen der entstandenen Ester der Phenolcarbonsäuren. 5) Durch Verschmelzen der schwierig oxydirbaren Phenolaldehyde mit Alkalien. 6) Durch Umwandlung der Phenolaldoxime in Oxy Säurenitrile und Verseifung.

Kernsynthetisch: 7) Durch Einwirkung von CO_2 auf die trockenen Alkaliphenolate bei hoher Temperatur, wobei die Kohlensäure gewöhnlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. (Eingehender wird die Reaction bei der Salicylsäure abgehandelt.)

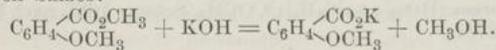
8) Durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und alkoholischer Kalilauge (B. 10, 2185):



Diese Reaction entspricht der Bildung der Oxyaldehyde aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge. Hauptsächlich tritt das Carboxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, untergeordnet entstehen auch o-Oxysäuren.

9) Alkyloxysäureamide, Alkyloxysäureanilide und Alkyloxysäurethioanilide entstehen bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföf auf Phenoläther (oder Thiophenoläther) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (A. 244, 61; B. 27, 1733).

Verhalten. Die Phenolmonocarbonsäuren sind einbasische Säuren. Durch Alkalicarbonate wird nur der Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzt. Aetzalkalien bilden Phenolatsalze, sog. basische Salze, wie $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$, aus denen durch CO_2 wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aetherester, indem durch Alkalien nur das Esteralkyl herausgenommen wird unter Bildung eines alkyläthersauren Salzes:



Die o-Oxymonocarbonsäuren unterscheiden sich von den m- und p-Verbindungen dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, durch Eisenchlorid violett blau gefärbt werden und sich in Chloroform lösen. Die m-Oxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure rothbraune Färbungen, unter Bildung von Oxyanthrachinonen (B. 18, 2142) und sind meist beständiger als die o- und p-Säuren, von denen die letzteren schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in CO_2 und Phenole zerfallen. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxybenzoësäuren in CO_2 und Phenole.

4a. Monoxymonocarbonsäuren. Von diesen ist weitaus die wichtigste die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, die sowohl in der Therapie als in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung findet.

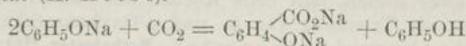
Monoxybenzoë Säuren. Die drei theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

Ueber die Neutralisationswärmen der drei Oxybenzoë Säuren vgl. B. 18, R. 487.

Salicylsäure, o-Oxybenzoë Säure $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 155°, findet sich in freiem Zustand in den Blüten von *Spiraea ulmaria*, als Methylester (I, 119) im Wintergrünöl, dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Anthranilsäure, 2) aus o-Sulfo-, o-Chlor- und o-Brombenzoë Säure, 3) aus o-Kresol, 4) aus Saligenin und Salicylaldehyd, 5) aus Phenolaten mit CO_2 und 6) mit CCl_4 .

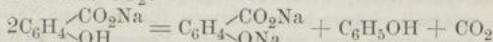
Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von *Cumarin* (s. d.) und *Indigo* (s. d.) mit Kali und bei der Destillation von benzoë saurem Kupfer.

Technische Darstellung. Zur technischen Darstellung dienen zwei Verfahren, CO_2 mit Phenolnatrium in Reaction zu bringen: a) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium auf 180–220 in einem Strom von Kohlendioxyd, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt unter Bildung von Dinatriumsalicylat (H. Kolbe).



Merkwürdig ist das Verhalten von Kaliumphenolat bei dieser Reaction. Bei 150° entsteht ebenfalls Dikaliumsalicylat, aber mit einer Beimengung von Dikalium-p-oxybenzoat, die mit steigender Temperatur wächst, bei 220° bildet sich ausschliesslich Dikalium-p-oxybenzoat.

Die primären Alkalisalze der Salicylsäuren zeigen beim Erhitzen folgendes Verhalten: das Mononatriumsalicylat giebt bei 220° Dinatriumsalicylat, Phenol und CO_2 :



Das Monokaliumsalicylat giebt bei 220° Dikalium-p-oxybenzoat, Phenol und CO_2 . Dagegen lagert sich das Mononatrium-p-oxybenzoat bei 280° um in Dinatriumsalicylat und Bildung von Phenol und CO_2 (J. pr. Ch. [2] 16, 425).

b) Man wandelt unter Druck in Autoklaven Natriumphenolat durch Empressen von CO_2 in phenolkohlensaures Natrium $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ um, das sich unter Druck bei 120–130° in Mononatriumsalicylat umlagert $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{Na}$. Die zweite Methode erreicht eine völlige Umwandlung des angewandten Phenols.

Geschichte. Die Salicylsäure wurde 1838 von Piria durch Oxydation ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali zuerst erhalten (A. 30, 165). Cahours bewies 1843, dass das Wintergrünöl hauptsächlich aus Salicylsäuremethylester besteht (A. 53, 332). 1853 zeigte Gerland, dass sich die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann vermuthet hatte, mit salpetriger Säure in Salicylsäure umwandeln lässt (A. 86, 147). Synthetisch lehrten sie 1860 H. Kolbe und Lautemann aus Phenol, Natrium und Kohlensäure bereiten (A. 115, 201). 1874 fand Kolbe, der die Salicylsäure zuerst richtig als einbasische Oxy Säure auffasste, dass sie sich leicht beim Leiten von CO_2 über trockenes Natriumphenolat in der Hitze bildet und hatte damit die Bedingungen ermittelt, die eine technische Darstellung

der Salicylsäure im Grossen ermöglichten. Die Umwandlung von Natriumphenolat unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat (s. o.) machte R. Schmitt ausfindig (B. 17, R. 624).

Eigenschaften und Verhalten. Die Salicylsäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie schmeckt säuerlich süss. Sie löst sich in 400 Th. Wasser bei 15°, in 12 Th. Wasser bei 100°. In Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen für sich geht sie in *Salol* oder Salicylsäurephenylester und *Xanthon* (s. d.) über (A. 269, 323). Durch Reduction mit Natrium in amyalkoholischer Lösung geht sie in normale Pimelinsäure (S. 30) über (B. 27, 331). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie ist ein starkes Antisepticum, hemmt die Fäulniss und Gährung (Kolbe, J. pr. Ch. [2] 10, 9) und findet in freier Form und als Natriumsalz therapeutische Verwendung (Gelenkrheumatismus).

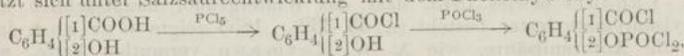
Salicylate. Natriumsalicylat $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$, krystallinisches, unangenehm süss schmeckendes Pulver. Basisches Kalksalz $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, sehr schwer löslich, fällt beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser und dient zur Trennung von m- und p-Oxybenzoesäure.

Ester, Aether und Aetherester. Methyl ester $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 224°, spec. Gew. 1,197 (0°), Hauptbestandtheil des Wintergrünöls von *Gaultheria procumbens* (I, 119). Dimethylätherester $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 245°, aus dem Methyl ester mit CH_3J und alkoholischer Kalilauge. Methylsalicylsäure $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 98°, entsteht aus dem Dimethylätherester durch Kochen mit Kalilauge (S. 214), zerfällt bei 200° in CO_2 und Anisol (S. 133).

Salicylsäurephenylester, Salol $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, Schmp. 43°, Sdep. 172° (12 mm), aus Salicylsäure beim Erhitzen für sich auf 200—220° unter H_2O - und CO_2 -Abspaltung, aus Salicylsäure, Phenol und POCl_3 , aus Polysalicylid durch Erhitzen mit Phenol, oder aus den Natriumsalzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosgen. Es wird als Antisepticum verwendet. Beim Erhitzen mit SO_4H_2 oder PCl_3 geht es in *Xanthon* (s. d.) oder Diphenylketonoxyl über. Natriumsalol $\text{NaO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in das Natriumsalz der bei 113° schmelzenden Phenylsalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ um, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Phenylthiosalicylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{S.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 166° (A. 263, 2), s. Thioxanthon.

Acetylsalicylsäure $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 118°.

Salicylsäurechlorid $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ ist nicht bekannt. PCl_5 wirkt zwar lebhaft auf Salicylsäure ein, allein das dabei entstehende Phosphoroxhydroxyd setzt sich unter Salzsäureentwicklung mit dem Phenolhydroxyd um:



es entsteht: o-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid, Sdep. 168° (11 mm). Bei der weiteren Einwirkung von PCl_5 tauscht dieser Körper ein Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome aus und man erhält o-Trichlor-methylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid $(\text{Cl}_2\text{PO})\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CCl}_3$, Sdep. 178° (11 mm), das mit PCl_5 auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt o-Chlorbenzotrithlorid $\text{Cl}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CCl}_3$, Schmp. 30°, Sdep. 130° (11 mm) giebt

(A. 239, 314). Aehnlich verhalten sich m- und p-Oxybenzoësäure, sowie m- und p-Kresotinsäure.

Ist dagegen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch die Methyl- oder Acetylgruppe ersetzt, so entstehen mit PCl_5 die Chloride: Methylsalicylsäurechlorid $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{COCl}$, Sdep. 254⁰, und Acetylsalicylsäurechlorid $\text{CH}_3\text{CO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{COCl}$, Schmp. 43⁰, Sdep. 135⁰ (12 mm).

Führt man in die Salicylsäure zwei Chloratome oder zwei Nitrogruppen ein, die sich in *op*-Stellung zum Phenolhydroxyl begeben, so wird durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden negativen Substituenten Cl und NO_2 das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es bilden sich mit Phosphorpentachlorid die beiden freien Oxyssäurechloride: [3,5]-Dichlorosalicylsäurechlorid $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_3[3,5]\text{Cl}_2[1]\text{COCl}$, Schmp. 79⁰, und [3,5]-Dinitrosalicylsäurechlorid $\text{HO.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2.\text{COCl}$, Schmp. 70⁰. Der Einfluss negativer Substituenten neben der Phenolhydroxylgruppe macht sich in ähnlicher Weise geltend, wie bei der Esterificirung der [2,6]-substituirten Benzoësäuren (S. 188) unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure.

Salicylphosphorigsäuremonoehlorid $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{HCOO} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}_{(2)}\text{O} > \text{Cl}$, Schmp. 30⁰, Sdep. 167⁰ (11 mm), entsteht in glatter Umsetzung bei der Einwirkung von PCl_3 auf Salicylsäure bei 70⁰. Es setzt sich unter Erwärmung mit PCl_5 um, wobei es in die Verbindung $\text{POCl}_2.\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$ übergeht (A. 239, 301).

Salicylid oder Tetrasalicylid $\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{COO.C}_6\text{H}_4.\text{CO}$
 $\text{CO.C}_6\text{H}_4.\text{O.CO.C}_6\text{H}_4.\text{O}$, Schmp. 260⁰ und Polysalicylid $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_x$, Schmp. 322—325⁰, bilden sich bei der Einwirkung von POCl_3 auf Salicylsäure in Xylollösung. Die beiden Verbindungen werden durch kochendes Chloroform getrennt, mit dem das Tetrasalicylid eine in prachtvollen, quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung: Salicylid-Chloroform $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_4.2\text{CHCl}_3$ bildet, die 33 pct. Chloroform in loser Bindung als Krystall-Chloroform enthält und zur Darstellung von reinem Chloroform (I, 230) technisch verwendet wird (Anschütz, A. 273, 94). Aehnlich verhält sich o-Kresotinsäure.

Salicylsäureamid $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$, Schmp. 138⁰ (B. 24, 138). Salicylsäurenitril $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CN}$, Schmp. 98⁰, aus Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. 26, 2621; 27, R. 134).

Substituirte Salicylsäuren. Von monosubstituirten Salicylsäuren entstehen die 5-Abkömmlinge am leichtesten, daneben die 3-Abkömmlinge, demnach von disubstituirten Salicylsäuren am leichtesten die 3,5-Abkömmlinge, bei denen die Substituenten in *op*-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. 5-Chlor-, 5-Brom-, 5-Jod-, 5-Nitrosalicylsäure schmelzen bei 172⁰, 164⁰, 196⁰ und 228⁰. 3-Chlor-, 3-Brom-, 3-Jod- und 3-Nitrosalicylsäure schmelzen bei 178⁰, 220⁰, 193⁰ und 125⁰. 3,5-Dichlor-, 3,5-Dibrom-, 3,5-Dijod- und 3,5-Dinitrosalicylsäure, Schmp. 214⁰, 223⁰, 220—230⁰ unter Zersetzung und 173⁰.

Ueber die Chloride der 3,5-Dichlor- und 3,5-Dinitrosalicylsäure siehe Salicylsäurechlorid.

m-Oxybenzoësäure $\text{HO}[1]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 200⁰, sublimirt unzersetzt. p-Oxybenzoësäure $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ schmilzt wasserfrei bei 210⁰ unter theilweiser Zersetzung in CO_2 und Phenol. Die beiden Säuren entstehen aus den entsprechenden Amido- und Halogenbenzoësäuren nach den Bildungsweisen 1) und 2) S. 213. Ueber die Bildung der p-Oxybenzoësäuren aus Phenol neben Salicylsäure nach den Bildungsweisen 7) und 8) s. S. 214. Die p-Oxybenzoësäure entsteht auch aus vielen Harzen beim

Schmelzen mit Kalihydrat. Ueber das Verhalten von m- und p-Oxybenzoëssäure gegen PCl_5 s. Salicylsäurechlorid S. 216. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die drei Oxybenzoëssäuren vgl. A. 261, 236.

Anissäure, p-Methoxybenzoëssäure $\text{CH}_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4[1]]\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 185°, Sdep. 280°, ist mit der Benzoëssäure und der Salicylsäure eine der am längsten bekannten Säuren, sie ist isomer mit dem Salicylsäuremethylester und den anderen Monomethylverbindungen der Oxybenzoëssäuren überhaupt, sowie mit den Kresotinsäuren und den Oxyphenylessigsäuren. Von der Anissäure sind, da sie sehr leicht zugänglich ist, zahlreiche Umwandlungsproducte bekannt geworden. Sie entsteht durch Oxydation von *Anethol*, dem Hauptbestandtheil des Anisöls, und einigen anderen ätherischen Oele, die *Anethol* (s. d.) enthalten, mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch.

Geschichte Die Anissäure wurde 1839 von Cahours durch Oxydation von Anisöl entdeckt (A. 41, 66). Kolbe betrachtete sie zuerst als Methoxybenzoëssäure, da sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in CO_2 und *Anisöl* (S. 133) zerfällt. Saytzev fand 1863, dass die Anissäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine von der Salicylsäure verschiedene, mit ihr isomere Säure gab (A. 127, 129), in der man später die p-Oxybenzoëssäure erkannte. Ladenburg lehrte 1867 die Anissäure durch Verseifen des Dimethylätheresters der p-Oxybenzoëssäure darstellen (A. 141, 241).

Oxytoluylsäuren oder Kresotinsäuren $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, die 10 theoretisch denkbaren sind bekannt (B. 16, 1966). Sie sind isomer mit den drei Oxyphenylessigsäuren (S. 219), den drei Oxymethylbenzoëssäuren oder Benzylalkoholcarbonsäuren und der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure. Sie wurden von den Toluylsäuren ausgehend nach den Bildungsweisen 1) und 2) erhalten, von Oxyaldehyden nach Bildungsweise 5), von den Kresolen nach Bildungsweisen 7) und 8) (S. 213, 214).

Schmelzpunkt

- 3-, 4-, 5- und 6-Methylhomosalicylsäure bei 163°, 177°, 151° und 168°.
 2-, 4-, 5- und 6-Methylhomo-m-oxybenzoëss. „ 183°, 206°, 208° und 172°.
 2- und 3-Methylhomo-p-oxybenzoëss. „ 177° und 172°.

Diejenigen Isomeren, in denen sich das Hydroxyl zum Carboxyl in Orthostellung befindet, werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie verhalten sich gegen PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 ähnlich wie Salicylsäure. Die 3-Methyl-homosalicylsäure giebt ein dem Salicylid-Chloroform (S. 217) entsprechendes o-Homosalicylid- oder o-Kresotid-Chloroform (A. 273, 88). Die 5-Methylhomo-m-oxybenzoëssäure wurde synthetisch aus Acetonoxalester (I, 471) mit Barytwasser erhalten (B. 22, 3271), giebt beim Nitriren die Nitroococussäure oder 2,4,6-Trinitro-m-oxy-m-toluylsäure, Schmp. 180°, die durch Oxydation der *Carminsäure* (s. d.), des Farbstoffes der rohen Cochenille, entsteht (B. 26, 2648).

o- und p-Oxymentylensäure $\text{HO.C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 179° und 223° (A. 206, 197).

Di- und Trimethoxybenzoesäuren (B. 21, 884) und Aethylmethoxybenzoesäuren (A. 195, 284) sind ebenfalls bekannt geworden. Durch Schmelzen von Carvacrol und Thymol (S. 132) mit Kali entstehen die entsprechenden Isopropoxybenzoesäuren die Thymo- und die Iso-oxyeuminsäure, Schmp. 142° und 94° (B. 19, 3307).

An die alkylsubstituirten Oxybenzoesäuren schliessen sich die **Oxyphenylfettsäuren**; sie entstehen 1) aus den entsprechenden Amidophenylfettsäuren durch Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser; 2) aus den Oxybenzylcyaniden durch Verseifung. Die o-Oxy-säuren, bei denen sich die Phenolhydroxylgruppe in γ - oder δ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sind im Gegensatz zu den entsprechenden o-Amidofettsäuren (S. 206) existenzfähig, aber sie spalten beim Erhitzen Wasser ab und bilden γ - und δ -Lactone (I, 328, 340, 341).

Oxyphenylessigsäuren HO.C₆H₄CH₂CO₂H sind isomer mit den 10 Oxytoluylsäuren (s. d.), den 3 Oxymethylbenzoesäuren und den Mandelsäuren. Die o-Oxyphenylessigsäure, die zu dem Oxindol (S. 206) und dem Isatin (s. d.) in naher Beziehung steht, entsteht auch aus der o-Oxymandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton (s. u.) über. Die p-Oxyphenylessigsäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Spaltung der Eiweisskörper (I, 560), sowie des im weissen Senfsamen vorkommenden *Sinalbins* (B. 22, 2137).

o-, m-, p-Oxyphenylessigsäure schmelzen bei 137°, 129° und 148°.
m- und p-Oxyphenylacetonitril Schmp. 52° und 69° (B. 22, 2139).

Oxyphenylpropionsäuren. Von den sechs theoretisch möglichen sind vier bekannt:

Phloretinsäure, p-Oxyhydratropasäure HO.[4]C₆H₄[1]CH $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, Schmp. 129°, entsteht neben Phloroglucin durch Spaltung von *Phloretin*, dem Phloroglucinester der Phloretinsäure, mit Kalilauge. Synthetisch ist sie aus p-Amidohydrozimmtsäure (S. 206) erhalten worden. Eisenchlorid färbt ihre Lösung grün. Mit Baryt erhitzt giebt sie Aethylphenol, mit KOH verschmolzen p-Oxybenzoesäure.

Phloretin, Monophloretinsäurephloroglucinester (HO)₂C₆H₃OCO.CH(CH₃)C₆H₄OH, Schmp. 254° (B. 27, 1631, 2686) s. *Phlorizin*.

Hydrocumarsäuren oder β -Oxyphenylpropionsäuren HO.C₆H₄CH₂CH₂CO₂H entstehen aus den entsprechenden Cumarsäuren, den Oxyzimmtsäuren oder β -Oxyphenylacrylsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

o-Hydrocumarsäure oder *Melitotsäure*, Schmp. 81°, findet sich in freiem Zustand und verbunden mit Cumarin, dem o-Oxyzimmtsäurelacton, aus dem sie auch durch Reduction erhalten werden kann, im Steinklee, *Melitotus officinalis*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton, das Hydrocumarin, über. Mit Kalihydrat geschmolzen ergiebt sie Salicylsäure.

m- und p-Hydrocumarsäure schmelzen bei 111° und 128°. Die p-Hydrocumarsäure entsteht auch durch Fäulniss von Tyrosin.

γ - und δ -Lactone der o-Oxyphenylfettsäuren entstehen durch Destillation dieser Säuren, sie entsprechen den S. 206 beschriebenen γ - und δ -Lactamen.

o-Oxyphenyllessigsäurelacton $C_8H_4 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} CH_3CO \\ O \end{matrix}$, Schmp. 49° , Sdep. 236° (B. 17, 975).

Hydrocumarin, β -o-Oxyphenylpropionsäurelacton $C_9H_4 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} \begin{matrix} CH_2CH_2CO \\ O \end{matrix}$, Schmp. 25° , Sdep. 272° , geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über durch deren Destillation es entsteht.

4b. Dioxymonocarbonsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen wie die aromatischen Monooxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppe lässt sich noch leichter in die Dioxybenzole als in die Monoxybenzole einführen, schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumcarbonat auf 100° oder 130° (B. 18, 3202; 19, 2318). Beim Erhitzen zerfallen die Dioxybenzoesäuren in CO_2 und Dioxybenzole.

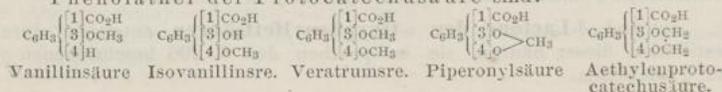
Dioxybenzoesäuren. Die sechs denkbaren Isomeren sind bekannt. Die wichtige Dioxybenzoesäure ist die

Protocatechusäure, 3,4-Dioxybenzoesäure $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CO_2H + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 199° und zersetzt sich in Brenzcatechin und Kohlensäure. Sie findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum*. Sie ist aus vielen Triderivaten des Benzols, die zu einer Seitenkette in 3,4-Stellung substituierende Gruppen enthalten, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden, z. B. aus den betreffenden Brom- und Jod-p-oxybenzoesäuren, p- und m-Kresolsulfosäuren, Sulfo-p- und Sulfo-m-oxybenzoesäuren, aus Eugenol, Piperinsäure (vgl. auch Piperonylsäure S. 221) u. a. m. Auch aus verschiedenen Harzen, wie Benzoë, Asa foetida, Myrrha und besonders aus Kino entsteht sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Aetznatron; aus dem letzteren Harz kann sie so leicht in grösserer Menge gewonnen werden (A. 177, 188). Vgl. w. u. Phloroglucinäther der Protocatechusäure.

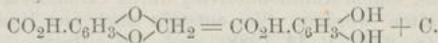
Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Chinasäurelösung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonatlösung auf 140° , so entstehen die beiden möglichen Brenzcatechinmonocarbonsäuren.

Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest $(OH)_2C_6H_3.C$, B. 14, 958). Eisenoxydsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit wässriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure $C_{14}H_{10}O_7$, eine Gerbsäure, die der gewöhnlichen Gerbsäure sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird. Mit p-Oxybenzoesäure bildet sie in aequimolekularen Verhältnissen eine Verbindung (A. 134, 276; 280, 18).

Phenoläther der Protocatechusäure sind:



Diese Alkyl- und Alkylenäthersäuren entstehen aus Protocatechusäure durch Behandlung mit CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, CH_3J_2 und $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ und Kalilauge, sowie durch Oxydation der entsprechenden Aether des Protocatechualdehydes. Man gewinnt aus ihnen durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° die Protocatechusäure zurück, wobei die Dimethyläthersäure zunächst die beiden Monomethyläthersäuren giebt, der Methylenäther aber, die Piperonylsäure, neben Protocatechusäure Kohlenstoff abscheidet:



Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Alkyläthersäuren in CO_2 und die Alkylbrenzcatechinäther.

Vanillinsäure, *m*-Methylprotocatechusäure, Schmp. 211° , sublimirt. Sie entsteht auch durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (S. 212), also auch von Coniferin, ferner durch Spaltung der Acetvanillinsäure, Schmp. 142° , dem Oxydationsproduct von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acethomovanillinsäure mit MnO_4K . Nitril, Schmp. 87° (B. 24, 3654).

Isovanillinsäure, *p*-Methylprotocatechusäure, Schmp. 250° , wurde zuerst aus der Hemipinsäure (S. 235), oder 4,5-Dimethyloxy-*o*-phtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

Veratrumsäure, 3,4-Dimethyloxybenzoësaure, Schmp. 179° , kommt zugleich mit dem Alkaloid *Veratrin* in dem Sabadillsamen von *Veratrum Sabadilla* vor.

Diaethylprotocatechusäure, Schmp. 149° .

Piperonylsäure, Methylenprotocatechusäure, Schmp. 228° , ist auch durch Oxydation der aus dem Safröl zunächst entstehenden α -Homopiperonylsäure erhalten worden, sowie aus Piperonal und Protocatechusäure (s. d.). Zerfall beim Erhitzen mit Salzsäure (s. o.). Nitril, Schmp. 95° (B. 24, 3656).

Aethylenprotocatechusäure, Schmp. 133° .

Phloroglucinäther der Protocatechusäure sind vielleicht einige Pflanzenstoffe, die mit Kalihydrat verschmolzen in Phloroglucin (S. 153) und Protocatechusäure zerfallen: *Luteolin* $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?), gelbe Krystalle, kommt im *Wau* vor, der aus *Reseda luteola* bereitet wird und sich mit Eisenchlorid grün färbt; ferner die zu den Gerbstoffen gerechneten Pflanzenstoffe: *Catechin* $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$ (?), aus Catechu, und *Maclurin* oder *Moringagerbsäure* $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, aus Gelbholz, *Morus tinctoria*.

Brenzcatechin-*o*-carbonsäure, 2,3-Dioxybenzoësaure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$, schmilzt wasserfrei bei 199° , zerfällt leicht in CO_2 und Brenzcatechin, aus dem sie neben Protocatechusäure mit Ammoniumcarbonat entsteht (A. 220, 116). Auch aus 3-Jodsalicylsäure durch Schmelzen mit Kali.

Resorcinmonocarbonsäuren. Von den dreien entsteht die sym. Dioxybenzoësaure aus sym. Disulfobenzoësaure (S. 208) mit Kali, die beiden anderen aus Resorcin mit Ammoniumdicarbonat- oder Kaliumdicarbonatlösung (B 18, 1985; 13, 2379).

Die α -Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die β -Verbindung dunkelroth, die γ -Verbindung blauviolett.

α -Resorecylsäure, 3,5-Dioxybenzoësaure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei 233° . Sie bildet mit Schwefelsäure erhitzt: *Anthrachryson* (s. d.)

β -Resorecylsäure, 2,4-Dioxybenzoësaure $+ 3\text{H}_2\text{O}$ schmilzt wasserfrei

bei 213°. Mit Chlor in Eisessig behandelt geht sie in Hexachlor-m-diketato-R-hexen über (B. 25, 2687). Nitril, Schmp. 175°. γ -Resorcylsäure, 2,6-Dioxybenzoësäure schmilzt unter Spaltung in CO₂ und Resorcin bei 148–167°.

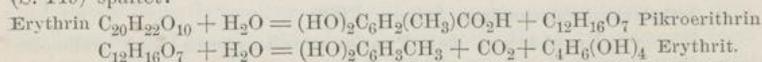
Gentisinsäure, Hydrochinoncarbonsäure, 2,5-Dioxybenzoësäure, Schmp. 200°, zerfällt bei 215° in CO₂ und Hydrochinon. Sie ist zuerst aus *Gentisin* (s. d.), einem Xanthonderivat, durch Schmelzen mit Kali neben Phloroglucin erhalten worden. Sie entsteht auch aus Hydrochinon, aus Gentisinaldehyd (S. 212) (B. 14, 1988) und aus 5-Brom-, 5-Jod-, 5-Amidosalicylsäure. Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt und in CO₂ und Chinon zerlegt (B. 18, 3499).

Dioxytoluylsäuren (HO)₂C₆H₂(CH₃)CO₂H sind mit den Dioxyphenylessigsäuren isomer. Von den bekannten Dioxytoluylsäuren ist die Orsellinsäure zu erwähnen:

Orsellinsäure, 2,6-Dioxy-p-toluylsäure schmilzt bei 176° unter Zerfall in CO₂ und Orcin (S. 149). Sie entsteht aus der Orsellinsäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser und aus Erythrin mit Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

Orsellinsäure, Diorsellinsäure oder Lecanorsäure C₁₆H₁₄O₇, Schmp. 153°, ein ätherartiges Anhydrid der Orsellinsäure (HO)₂C₆H₂(CH₃).CO.OC₆H₂(OH)(CH₃)CO₂H (?), findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Roccella* und *Lecanora*. Sie geht durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über.

Erythrin oder **Erythrinsäure** C₂₀H₂₂O₁₀ + 1½H₂O ist Diorsellinsäureerythritester. Es findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis*, welche zur Orseillefabrication dient, und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und **Pikroerythrin** C₁₂H₁₆O₇ + H₂O, das sich beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit (I, 500), CO₂ und Orcin (S. 149) spaltet:



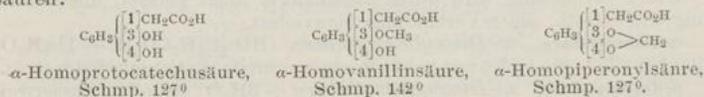
Everninsäure C₉H₁₀O₄ = (HO)₂C₆H(CH₃)₂CO₂H (?), Schmp. 157° entsteht neben Orsellinsäure aus der in der Flechte *Evernia prunastri* vorkommenden Everninsäure beim Kochen mit Baryt. Sie wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Dioxydurylsäure, Pseudocumulhydrochinoncarbonsäure (HO)₂[2,5]C₆[3,4,6](CH₃)₃CO₂H schmilzt rasch erhitzt bei 210°, entsteht durch Reduction aus:

Durylsäurechinon, Pseudocumulchinoncarbonsäure O₂[2,5]C₆[3,4,6](CH₃)₃CO₂H. Sie zersetzt sich bei 130° und wird aus Diamidodurylsäure durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhalten (A. 237, 11).

Dioxyphenylfettsäuren. Zu diesen gehören einige Dioxyphenylessigsäuren und Dioxyphenylpropionsäuren.

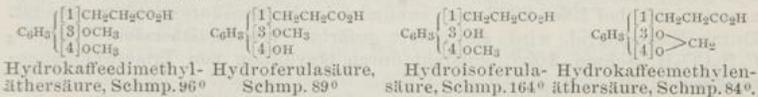
α -Homoprotocatechusäure und ihre Aethersäuren haben dieselbe Stellung der substituierenden Gruppen, wie die Protocatechusäure und deren Aethersäuren:



Die Acet- α -homovanillinsäure und die α -Homopiperonylsäure entstehen bei gemässiger Oxydation von Acetöugenol (s. d.) und Saflor (s. d.) mit MnO_4K . Aus der bei 140° schmelzenden Acet- α -homovanillinsäure wird durch Natronlauge die α -Homovanillinsäure und daraus mit Salzsäure bei 180° die α -Homoprotocatechusäure erhalten (B. 10, 207; 24, 2882).

Sym. Dioxiphenylessigsäure $(HO)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2CO_2H + H_2O$, Schmp. 54° , entsteht durch Alkalien aus Dioxiphenylessigdicarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C_6H[3,5](OH)_2[1]CH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 98° , dem Condensationsproduct von Acetondicarbonsäureester mit Natrium. Beim Erhitzen ihres Silbersalzes bildet sich Orcin.

Hydrokaffeesäure oder β -3,4-Dioxyphenylpropionsäure entspricht, wie die α -Homoprotocatechusäure, in der Stellung der substituierenden Gruppen der Protocatechusäure:



Die Hydrokaffeesäure selbst und ihre Aethersäuren entstehen aus der entsprechenden [3,4]-Dioxyzimmtsäure oder Kaffeesäure und ihren Derivaten der Ferula- und Isoferulasäure durch Reduction mit Natriumamalgam (B. 11, 650; 13, 758), die Methylenäthersäure auch durch Oxydation der β -Hydropiperinsäure (s. d.) (B. 20, 421). Die Hydrokaffeesäure färbt sich mit Eisenchlorid wie die Protocatechusäure (S. 220).

Hydroumbellsäure, β -2,4-Dioxyphenylpropionsäure $(HO)_2[2,4]C_6H_3CH_2CH_2CO_2H$ zersetzt sich bei 110° . Sie entsteht aus Umbelliferon, dem δ -Lacton der [2,4]-Dioxyzimmtsäure mit Natriumamalgam; sie wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

4c. Trioxybenzoësäuren $(HO)_3C_6H_2CO_2H$. Von den sechs theoretisch möglichen Isomeren sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

Gallussäure $(HO)_3[3,4,5]C_6H_2CO_2H + H_2O$. Sie schmilzt und zersetzt sich gegen 220° in CO_2 und Pyrogallol. Sie findet sich in freiem Zustand im *Thee*, in *Divi-divi*, den Früchten von *Caesalpinia coriaria*, in der Granatwurzeln und vielen anderen Pflanzen. Man gewinnt sie aus der gewöhnlichen Gerbsäure, dem *Tannin*, durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus der Brom-s-m-dioxybenzoësäure und Bromprotocatechusäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht. Eisenchlorid fällt aus ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Die Alkalisalze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure geht sie in *Rufgallussäure* (s. d.), ein Anthracenderivat, über. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Jod entsteht *Ellagsäure* (s. d.), wahrscheinlich ein Fluorenderivat. In alkalischer Lösung wird die Gallussäure in *Galloflavin*

(s. d.), einen gelben Farbstoff der Xanthongruppe, übergeführt. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird sie aufgespalten zu Isotrichlorglycerinsäure oder Trichlorbrenztraubensäure (I, 364; II, 28).

Basisch gallussaures Wismuth $(HO)_3C_6H_2CO_2Bi(OH)_2$ findet unter dem Namen *Dermatol* als geruchloses Trockenantisepticum Verwendung.

Gallussäureäthylester $(HO)_3C_6H_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 141°, wasserfrei. Trimethyl- und Triäthylgallussäthersäure $(R'O)_3C_6H_2CO_2H$, Schmp. 168° und 112°. Methylenmethylgallussäthersäure, Myristicinsäure $(CH_3O)(CH_2O)_2.C_6H_2CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 130–135° (B. 24, 3821). Triacetyl-gallussäure schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Gallussäureanilid, *Gallanol*, hat als Arzneimittel Verwendung gefunden, ebenso Dibromgallussäure, *Gallobromol*, Schmp. 140°.

Pyrogallolcarbonsäure $(HO)_3[2,3,4]C_6H_2CO_2H + \frac{1}{3}H_2O$ entsteht aus Pyrogallol (S. 152) durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (B. 18, 3205). Sie zersetzt sich bei 195–200° und sublimiert im Kohlensäurestrom unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Triäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3C_6H_2CO_2H$, Schmp. 105°, entsteht durch Oxydation von Triäthyl-daphnetinsäure (s. d.).

Phloroglucincarbonsäure $(HO)_3[2,4,6]C_6H_2CO_2H + H_2O$ zerfällt schon gegen 100° in CO_2 und Phloroglucin (S. 153), aus dem sie durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entsteht (B. 18, 1323).

Triäthyloxyhydrochinonäthersäure $(C_2H_5O)_3[2,4,5]C_6H_2CO_2H$, Schmp. 134°, aus α - oder β -Aesculetintriäthyläthersäure mit MnO_4K (B. 16, 2113). Asaronsäure und Syringasäure (S. 213) sind Methyläthersäuren, die sich von Trioxybenzoesäuren ableiten.

Iridinsäure, α -Homodimethylgallussäthersäure $(CH_3O)_2(HO)[3,4,5]C_6H_2CH_2CO_2H$, Schmp. 118°, entsteht aus Irogenin durch Spaltung mit Baryhydrat neben Ameisensäure und Iretol (B. 26, 2015).

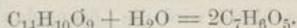
Anhang: Gerbsäuren. Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb zusammenziehend schmecken, durch Eisenoxydulsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden, daher zur Tintebereitung dienen, Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten eine Verbindung unter Bildung von Leder eingehen. Durch Bleiacetat werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin (S. 153). Dagegen scheint die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin, Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ findet sich in grosser Menge, gegen 50 pct., in den Galläpfeln, pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insekten; ferner im Sumach, *Rhus coriaria*,

im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen mit POCl_3 auf 130° oder durch Kochen mit Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über:



Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (B. 17, 1478).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässrige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin.

Die reine Galluserbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch viele Salze, wie Kochsalz, gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

Pentaacetylverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_9$ zersetzt sich bei 210° , unter Bildung von Pyrogallol (S. 152).

Ueber Gallylgallussäure $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$, eine Ketongerbsäure, die ein Oxim und Phenylhydrazon bildet, s. B. 22, R. 754; 23, R. 24.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (vgl. S. 220). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$ enthalten, welches mit $5\text{H}_2\text{O}$ in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Moringagerbsäure, Maclurin $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ findet sich im Gelbholz, *Morus tinctoria*, welchem sie, zugleich mit Morin, durch heisses Wasser entzogen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin (S. 221) als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin. Das Morin $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ (s. o.) zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt, bildet es β -Resorecylsäure.

Kaffeegerbsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{16}$ findet sich in den Kaffeebohnen und im Paraguaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch

Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (s. d.) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure (S. 220).

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde, neben *Gallussäure*, *Ellagsäure* (S. 223), *Quercit* (s. d.) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches rüthliches Pulver von der Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$. Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth oder Eichenphlobaphen $C_{38}H_{26}O_{17}$ (?) verwandelt.

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Zucker und Chinarothe, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

2. Mehrwertige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

1. Zwei- und dreiwertige aromatische Alkohole.

Xylylenalkohole $C_6H_4(CH_2OH)_2$ werden aus den isomeren Xylylenchloriden und Xylylenbromiden durch Kochen mit Sodaulösung erhalten; die o-Verbindung, der *Phtalylalkohol*, auch aus *Phtalylchlorid* durch Reduction in Eisessig mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam (B. 12, 646).

1,2-Phtalylalkohol Schmp. 62° ; Dichlorid Schmp. 55° ; Dibromid Schmp. 95° .
1,3-Xylylenalkohol " 46° ; Dichlorid " 34° ; Dibromid " 77° .
1,4-Xylylenalkohol " 112° ; Dichlorid " 100° ; Dibromid " 143° .

Die Unterschiede der Schmp. von o- und p-Reihe betragen $45-50^{\circ}$, von der m- und p-Reihe 66° . Die drei Chloride sind auch durch Erhitzen der Xylole mit PCl_5 auf 150° erhalten worden (B. 19, R. 24), die Bromide durch Brom auf siedende Xylole (B. 18, 1281) oder auf Xylole im Sonnenlicht (B. 18, 1278). Tetrachlorxylylenoxyd $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, Schmp. 218° (A. 238, 331). o-Xylylensulfid $C_6H_4(CH_2)_2S$ (B. 17, 1824).

o-Xylylendiamin $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$, flüssig, entsteht aus o-Xylylenbromid mittelst Phtalimidkalium (B. 21, 578), sowie durch Reduction von Phtalazin (S. 227). Durch Erhitzen seines Chlorhydrates liefert es:

o-Xylylenimin, *Dihydroisoindol* $C_6H_4(CH_2)_2NH$, Sdep. 213° , das auch durch Reduction von Chlorphtalazin (s. d.) entsteht (B. 26, 2212).

Pseudocumenylglycol $CH_3[1]C_6H_3[2,4](CH_2OH)_2$, Schmp. 77° (B. 19, 867).

Mesitylenglycol $CH_3[1]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$, Sdep. 190° (20 mm).

ω-Diamidomesitylen $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$, Sdep. 268° (B. 25, 3017).

Mesitylenglycerin, *Mesicerin* $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$, dicke Flüssigkeit (B. 16, 2509).

p-Di-α-oxaethylbenzol $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$, flüssig, aus p-Diacetylbenzol (B. 27, 2527).

Der Natur der Sache nach leiten sich von den zweiwertigen aromatischen Alkoholen mit den Hydroxylen an zwei Seitenketten neun Klassen von Oxydationsproducten ab, wie von den aliphatischen Glycolen (I, 286).

2. Aldehydalkohole. Hier wäre das Reductionsproduct des Phtalids, das syrupöse, in Wasser lösliche **Hydrophtalid** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2 > O \\ [2]CH > OH \end{matrix}$, und des Dimethylphtalids, das bei 89° schmelzende **Dimethylhydrophtalid** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH > OH \\ [2]C(CH_3)_2 > O \end{matrix}$ zu nennen (A. 248, 61).

3. Aromatische Dialdehyde.

Phtalsäurealdehyd $C_6H_4(CHO)_2$. Diese den drei Phtalsäuren entsprechenden Aldehyde entstehen aus Xylylentetrachloriden, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (S. 174), schon beim Erhitzen mit Wasser. Das o-Xylylentetrachlorid oder besser o-Xylylentetrabromid giebt mit Hydrazin: **Phtalazin** $C_6H_4 \begin{matrix} CH:N \\ CH:N \end{matrix}$ (B. 28, 1830).

o-Phtalaldehyd Schmp. 52°; Dioxim Schmp. 245° (B. 20, 509).

Isophtalaldehyd „ 89°; Dioxim „ 180° (B. 20, 2005).

Terephtalaldehyd „ 114°; Dioxim „ 200° (B. 16, 2995).

Die den Aldehyden entsprechenden o-, m-, p-Xylylentetrachlorid $C_6H_4(CHCl_2)_2$ wurden durch Erhitzen der drei Xylole mit PCl_5 auf 150–190° erhalten: o-Verb. Schmp. 89°, Sdep. 273°; m-Verb. Sdep. 273°; p-Verb. Schmp. 93°. ω -Tetrabrom-o-xylole, Schmp. 116° (B. 28, 1830).

Oxydialdehyde entstehen bei der Reimer'schen Reaction (S. 210) neben Oxymonaldehyden und aus diesen.

Thymoldialdehyd $HO.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$, Schmp. 79° (B. 16, 2104).

Resorcyldialdehyd $(HO)_2C_6H_3(CHO)_2$, Schmp. 127° (B. 10, 2212).

α -u. β -Orcendialdehyd $(HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, Schmp. 118° und 168° (B. 12, 1003).

α -u. β -Oxyisophtalaldehyd $(HO)[4]C_6H_3(CHO)_2$ und $(HO)[2]C_6H_3(CHO)_2$, Schmp. 108° und 88° (B. 15, 2022).

4. Di- und Triketone. p-Diacetylbenzol $C_6H_4[1,4](COCH_3)_2$, Schmp. 114°, aus Terephtalyldimalonsäureester mit verdünnter SO_4H_2 (s. p-Di- α -oxaethylbenzol S. 226) (B. 27, 2527). Diäthylterephtalyl $C_6H_4(COC_2H_5)_2$ (B. 19, 1850). Triacetylbenzol $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$, Schmp. 163°, aus Formylaceton (I, 313; II, 25).

5. Alkoholcarbonsäuren.

Oxymethylbenzoësäuren, Carbinolbenzoësäuren. Die drei der Theorie nach denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie sind isomer mit der Mandelsäure und den Oxytoluylsäuren. Die o-Oxymethylbenzoësäure geht leicht in das entsprechende γ -Lacton, das sog. Phtalid, über. Das Phtalid und das Mekonin sind die ersten Lactone, mit denen die organische Chemie bereichert wurde.

o-Oxymethylbenzoësäure, Benzylalkohol-o-carbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO_2H \\ [2]CH_2OH \end{matrix}$ schmilzt bei 120° unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phtalid, aus dem sie durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen mit Mineralsäuren erhalten wird.

Phtalid, o-Oxymethylbenzoësäurelacton $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO > O \\ [2]CH_2 > O \end{matrix}$, Schmp. 83°, Sdep. 290°. Das Phtalid ist zuerst aus der o-Phtalsäure erhalten worden. Es entsteht 1) aus o-Oxymethylbenzoësäure schon

beim Stehen mit Wasser (B. 25, 524) und beim Erhitzen, 2) aus Phtalidchlorid durch Reduction mit Zink und Salzsäure (B. 10, 1445), 3) aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig (B. 17, 2178), 4) aus *o*-Toluylsäure mit Brom bei 130–140°, 5) aus sym. Xylylendichlorid (S. 226) beim Kochen mit Bleinitratlösung. Man stellt es dar 6) durch Zerlegung des aus Phtalimid gewonnenen Nitrosophtalimidins (s. u.) mit Kalilauge (A. 247, 291) oder 7) aus *o*-Cyanbenzylchlorid in Eisessig mit HCl bei 100° (B. 25, 3021).

Von Kaliumpermanganat wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Hydrophthalid (S. 226) und durch Jodwasserstoffsäure zu Toluylsäure reducirt. Siehe auch Phtalaldehydsäure (S. 230), Phtalsäure und *o*-Cyan-*o*-toluylsäure S. 238.

Phenylhydrazin addirt sich an Phtalid: $C_{11}H_{14}N_2O_2$ (B. 26, 1273).

Von der *o*-Oxymethylbenzoësäure leiten sich zahlreiche Derivate ab, die theilweise wie die Säure selbst in heterocyclische Verbindungen übergehen können.

o-Chlormethylbenzoësäure $Cl.CH_2[2]C_6H_4CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Ihr Aethylester entsteht aus ihrem Chlorid mit absolutem Alkohol. Er siedet bei 141° (12 mm) und auch unzersetzt bei 245° (760 mm).

o-Chlormethylbenzoylchlorid, Phtalidchlorid $ClCH_2[2]C_6H_4COCl$, Sdep. 135° (12 mm) entsteht aus Phtalid mit PCl_5 bei 55–60°.

o-Chlormethylbenzamid $ClCH_2[2]C_6H_4CONH_2$ schmilzt bei 140° unter Zersetzung (s. Pseudophtalimidin w. u.). Es entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine ätherische Phtalidchloridlösung und aus seinem Nitril mit conc. Schwefelsäure. *o*-Chlormethylbenzanilid $Cl.CH_2[2]C_6H_4CONHC_6H_5$, Schmp. 115°.

o-Chlormethylbenzonitril, *o*-Cyanbenzylchlorid $Cl.CH_2[2]C_6H_4CN$, Schmp. 252°, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes *o*-Tolunitril (S. 193) (B. 20, 2222). Der entsprechende *o*-Cyanbenzylalkohol ist nur in Form von Aethern bekannt (B. 25, 3018).

Phtalimidin $C_8H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{array}\right\} > NH$, Schmp. 150°, Sdep. 337°, entsteht aus Phtalid beim Erhitzen im Ammoniakstrom, aus Phtalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (A. 247, 291), aus *o*-Cyanbenzylamin mit salpetriger Säure und aus Phtalidchlorid mit Alkohol und Ammoniak. Nitrosophtalimidin $C_8H_6ON.NO$, Schmp. 156°. Pseudophtalimidin $C_8H_3\left\{\begin{array}{l} [1]C \equiv NH \\ [2]CH_2 \end{array}\right\} > O$ Oel, das in Berührung mit Wasser in Phtalid und Ammoniak umgewandelt wird. Sein Chlorhydrat entsteht aus *o*-Chlormethylbenzamid beim Erhitzen auf 130–140°.

Phtalidanil, Phenylphtalimidin $C_8H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{array}\right\} > NC_6H_5$, Schmp. 160°, entsteht aus Phtalid mit Anilin bei 200–220°, aus Phtalanil durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus *o*-Chlormethylbenzamid bei der Destillation unter vermindertem Druck.

o-Cyanbenzylamin $NH_2.CH_2[2]C_6H_4CN$, farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel, das aus *o*-Cyanbenzylchlorid mittelst Phtalimidekalium (I, 162) gewonnen wurde (B. 20, 2233).

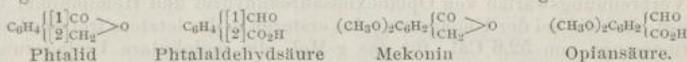
Thiophtalid $C_8H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{array}\right\} > S$, Schmp. 60° (A. 257, 298) und Selenophtalid $C_8H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{array}\right\} > Se$, Schmp. 58° (B. 24, 2569).

Im Benzolrest substituirte Phtalide sind ebenfalls bekannt, sie wurden meist aus substituirten o-Phtalsäuren erhalten; erwähnt sei:

p-Nitrophtalid $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 135⁰, das aus α -Nitronaphtalin mit CrO_3 und Eisessig entsteht (A. 202, 219).

p-Oxyptalid $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 222⁰ (A. 233, 235), aus p-Oxy-o-phtalsäure.

Mekonin, 5,6-Dimethoxyptalid $(\text{CH}_3\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 102⁰, ist das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen Mekonsäure; der Name ist von $\mu\acute{\eta}\kappa\omega\nu$, Mohn, abgeleitet. Das Mekonin findet sich fertig gebildet im Opium, in dem es Couerbe 1832 entdeckte, und entsteht auch aus *Narcotin* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (Wöhler und Liebig 1832). Es entsteht aus der Opiansäure (S. 231), der Aldehydsäure, die sich zu ihm wie Phtalaldehydsäure zu Phtalid verhält, durch Natriumamalgam und Füllen mit Säuren: es ist das zuerst bekannt gewordene Lacton.



η -Mekonin, 3,4-Dimethoxyptalid $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 132⁰, aus Hemipinimid wie Phtalid aus Phtalimid (B. 20, 884).

o- α -Oxyaethylbenzoësäurelacton $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ siedet bei 275⁰. Es entsteht durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232).

Dimethylphtalid, o- β -Oxyisopropylbenzoësäurelacton $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$, Schmp. 67⁰, Sdep. 270⁰, wurde aus Phtalsäureanhydrid durch Einwirkung von Zinkstaub und Methyljodid erhalten (A. 248, 57).

m-Oxymethylbenzoësäure ist nur in Form ihres Alkoholanalydrids $\text{O}[\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$, Schmp. 180⁰, bekannt, das aus dem m-Cyanbenzylchlorid $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, Schmp. 67⁰, Sdep. 259⁰, dem Einwirkungsproduct von Chlor auf m-Tolunitril (S. 193), entsteht. ω -Chlor-m-toluylsäure, Schmp. 135⁰, Amid Schmp. 124⁰, m-Benzylaminocarbonsäure $\text{NH}_2\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 216⁰.

p-Oxymethylbenzoësäure $\text{HO}\cdot\text{CH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 181⁰, entsteht 1) aus p-Carbinolbromidbenzoësäure $\text{Br}\cdot\text{CH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ (A. 162, 342), 2) aus Terephtalaldehyd mit conc. Natronlauge (A. 231, 372). p-Cyanbenzylalkohol $\text{HOCH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, Schmp. 133⁰, aus p-Cyanbenzylchlorid, Schmp. 79⁰, Sdep. 263⁰, mit CO_2K_2 . p-Chlormethylbenzamid $\text{CH}_2\text{Cl}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$, Schmp. 173⁰. p-Chlormethylbenzoësäure $\text{CH}_2\text{Cl}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 199⁰ (B. 24, 2416).

m- und p-Oxyisopropylbenzoësäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 123⁰ und Schmp. 155⁰, entstehen aus m-Isocymol (A. 275, 159) und aus Cymol, letztere auch aus Cuminsäure (S. 186) durch Oxydation mit MnO_4K . Die von der p-Säure sich ableitende β -Amido-4-oxyisopropylbenzoësäure geht mit Carbonsäureanhydriden in sog. *Cumazonsäuren* (s. d.) über.

6. Aldehydsäuren. Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Aldehydcarbonsäuren sind die o-Phtalaldehydsäure und die 5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure oder Opiansäure. In den Phtalaldehydsäuren steht die Aldehydgruppe in γ -Stellung zur Carboxylgruppe. Wie die aliphatischen γ -Ketonsäuren, die Laevulinsäuren (I, 373), bilden die Phtalaldehydsäuren Monoacetylderivate, deren

Für das Acetoxyphtalid und den Diphtalidäther ist die Auffassung als Carbonsäureanhydride sehr unwahrscheinlich.

Phtalaldehydchloride: *o*-Phtalaldehydsäurepentachlorid, *n*-Pentalchlor-*o*-xytol $\text{CHCl}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$, Schmp. 53°, entsteht aus *o*-Xylol mit PCl_5 bei 140°. *o*-Cyanbenzalchlorid, *o*-Phtalaldehydchloridsäurenitril $\text{CHCl}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, Sdep. 260°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedendes *o*-Cyantoluol (B. 20, 3197).

Noropiansäure, 5,6-Dioxyphthalaldehydsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{COOH}$, Schmp. 171°, entsteht neben Isovannillin (S. 212) und CO_2 beim Erhitzen von Opiansäure mit Jodwasserstoffsäure. Sie wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Opiansäure, 5,6-Dimethoxyphthalaldehydsäure $(\text{CH}_3\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 150°, entsteht durch Oxydation von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und MnO_2 (1842 Wöhler und Liebig, A. 44, 126). Durch Reduction geht sie in Mekonin (S. 229) über. Beim Eindampfen mit Kalilauge verwandelt sie sich theils in Mekonin, theils in Hemipiansäure, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoesäure. Durch Oxydation geht sie in Hemipiansäure (S. 235) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure giebt sie zunächst: 5-Methoxy-6-oxyphtalaldehydsäure $(\text{CH}_3\text{O})[5](\text{HO})[6]\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 154° und bei stärkerem Erhitzen Isovannillin (S. 212) und CO_2 . Conc. Schwefelsäure verwandelt die Opiansäure in *Rufopin* (s. d.), ein Tetraoxyanthrachinonderivat.

Gegen Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhält sich Opiansäure wie Phtalaldehydsäure (S. 230). **Dimethoxyphthalazon, Opiazon**, wasserfrei Schmp. 162° (B. 27, 1418). **Phenylopiazon**, Schmp. 175° (B. 19, 2518). **Opianoximsäure**, Schmp. 82°, geht beim Kochen seiner wässerigen Lösung in **Opianoximsäureanhydrid**, Schmp. 114° über, das sich beim Erhitzen für sich oder auch beim Kochen der alkoholischen Lösung in Hemipiansäureimid (S. 230) umlagert (B. 24, 3264).

Ester. Die Opiansäure bildet zwei Reihen von Alkylestern, entsprechend der Carbonsäure- und der γ -Oxylactonformel der Opiansäure (s. S. 229). Die einen, die wahren Carbonsäureester, sind beständig gegen Wasser. Sie entstehen aus dem Silbersalz mit Jodalkyl und aus dem Opiansäurechlorid und Alkoholen. Die anderen, die γ -Oxylacton- oder ν -Ester, entstehen durch Kochen der Opiansäure mit Alkoholen und werden durch Kochen mit Wasser verseift: **Opiansäuremethylester** $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\text{CO}_2\text{CH}_3$, Schmp. 82°. Sdep. 233° (51 mm). **Aethylester**, Schmp. 64°. **Opiansäure- ν -methylester** $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$, Schmp. 103°, Sdep. 238° (52 mm), **ν -Aethylester**, Schmp. 92° (B. 25, R. 907; 26, R. 700).

Acetylopiansäure, Schmp. 120° (B. 19, 2288).

[3]-Nitroopiansäure, Schmp. 166°, giebt bei der Reduction **Dimethoxyanthranilcarbonsäure, Azoopiansäure**, die sich bei 200° zersetzt und mit Aceton und Natronlauge einen Indigoabkömmling bildet (vgl. Anthranil S. 203). **[3]-Amidopiansäure** bräunt sich bei 220° (B. 20, 876).

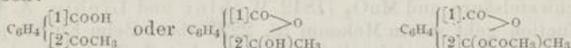
Pseudoopiansäure $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 121°, entsteht aus Berberal, einem Oxydationsproduct des Alkaloides *Berberin* (s. d.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Amidoethylpiperonylcarbonsäureanhydrid (B. 24, R. 158). **oxim**, Schmp. 124°, lagert sich beim Erhitzen um in Hemipiansäureimid (B. 24, 3266).

m-Aldehydo-benzoësäure, Isophtalaldehydsäure $\text{CHO}[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 165°. **m-Cyanbenzaldehyd**, Schmp. 80°. **m-Cyanbenzalchlorid**, Sdep. 274° (B. 24, 2416).

p-Aldehydbenzoëssäure, *Terephtalaldehydsäure* $\text{CHO}[\text{I}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 285^o. p-Cyanbenzaldehyd, Schmp. 97^o. p-Cyanbenzalechlorid, Sdep. 275^o (B. 24, 2422).

Mono- und Dioxyaldehydesäuren wurden mit Chloroform und Alkalilauge aus Mono- und Dioxy-carbonsäuren erhalten (B. 12, 1334; 16, 2182).

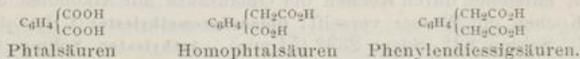
7. Ketoncarbonsäuren. Von den aromatischen Monocarbonsäuren mit Keto- und Carboxylgruppen in verschiedenen Seitenketten ist die o-Acetophenoncarbonsäure die wichtigste. Bei ihr ermöglicht die γ -Stellung von Keto- und Carboxylgruppe ähnliche Reactionen, wie sie die Laevulin-säure (I, 373) und o-Phtalaldehydsäure (S. 229) zeigen. Auch für die o-Acetophenoncarbonsäure kommt daher neben der Carboxylsäure die γ -Oxy-lactonformel in Betracht. Ihre Acetylverbindung ist als Acetyl- γ -oxylacton aufzufassen:



o-Acetophenoncarbonsäure, *o-Acetylcarbonsäure*, Schmp. 115^o, ist isomer mit Benzoylessigsäure (S. 255) und Tolyglyoxyssäure (S. 254). Sie schmeckt süß und entsteht beim Kochen von Benzoylessigcarbonsäure mit Wasser (B. 26, 705). Acetylverbindung Schmp. 70^o (B. 14, 921). Sie giebt mit Hydrazin ein *Methylphtalazon*, Schmp. 222^o, Sdep. 247^o (B. 26, 705), mit Phenylhydrazin ein *Methyl-n-phenylphtalazon*, Schmp. 102^o (B. 18, 803), ihr Aethylester mit Hydroxylamin ein *Oximanhydrid*, Schmp. 158^o (B. 16, 1995).

p-Acetophenoncarbonsäure, Schmp. 200^o, entsteht durch Oxydation von p- β -Oxyisopropylbenzoëssäure (A. 219, 260). p-Cyanacetophenon, Schmp. 60^o, aus p-Amidoacetophenon (B. 20, 2955).

Polycarbonsäuren. Bei jeder Gruppe dieser Säuren sind drei Arten zu unterscheiden, solche, bei denen alle Carboxylgruppen unmittelbar am Benzolkern stehen, solche, bei denen die Carboxylgruppen theils am Kern, theils in den Seitenketten sich befinden, und solche, bei denen die Carboxylgruppen sämmtlich in den Seitenketten enthalten sind, z. B.:



8. Dicarbonsäuren. a. **Phtalsäuren**, die letzten Oxydationsproducte aller Benzolderivate, bei denen zwei am Kern stehende Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Seitenketten ersetzt sind. Sie sind daher für die Ermittlung der Stellung dieser beiden Seitenketten am Benzolkern von hervorragender Bedeutung (S. 17). Ebenso sind ihre Wasserstoffadditionsproducte, die *Hydrophtalsäuren* (s. d.) theoretisch wichtige Verbindungen. Wiederum ist die o-Phtalsäure ausgezeichnet vor der m- und p-Verbindung durch die Fähigkeit, ein Anhydrid und andere cyclische Verbindungen zu bilden. Ausser der Dicarboxylformel ist für sie auch die γ -Dioxy-lactonformel in Betracht gezogen worden (I, 446). Sie findet zur Herstellung der *Phtalein*farbstoffe eine wichtige technische Verwendung.

Die Phtalsäuren stehen zu den Phtalylalkoholen (S. 226), Phtalaldehyden (S. 227), Oxymethylbenzoësäuren (S. 227) und Phtalaldehydsäuren (S. 230) in demselben Verhältniss wie die Oxalsäure zu dem Aethylenglycol (I, 291), Glyoxal (I, 314), Glycolsäure (I, 329) und Glyoxalsäure (I, 358):



Phtalsäure, Benzol-o-dicarbonssäure $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} | \\ \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ oder $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \\ | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \end{array}$

(A. 269, 155) schmilzt rasch erhitzt bei 213°, dabei in Anhydrid und Wasser zerfallend. Sie entsteht aus Naphtalin und Naphtalintetrachlorid durch Oxydation mit Salpetersäure und wird technisch in grossen Mengen dargestellt (s. d.). Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotolylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit MnO_2 und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol (S. 31) und Benzoësäure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu CO_2 verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (S. 181). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësäure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësäure (S. 235) und Kochen mit Alkalien.

Geschichte. Die Phtalsäure wurde 1836 durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid von Laurent zuerst erhalten, der sie für ein Naphtalinderivat hielt und Naphtalinsäure nannte (A. 19, 38). Nachdem Marignac die richtige Formel $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ermittelt hatte (A. 38, 13), woraus hervorging, dass die Säure kein Naphtalinderivat mehr sein konnte, nannte Laurent die Säure nunmehr Phtalinsäure (A. 41, 107).

Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt die Phtalsäure in Benzol und 2CO_2 . Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf 330° bis 350°, so wird nur 1CO_2 abgespalten und es entsteht benzoësaures Calcium. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Phtalsäure in Di-, Tetra- und Hexahydrophthalsäuren übergeführt.

Ester. Da die Untersuchung des Phtalylchlorids für diesen Körper eine Lactonformel, bei der die beiden Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, nahe legten, so suchte man nach zwei Reihen von Estern. Allein sowohl aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, als aus dem Chlorid mit Alkoholen entstanden dieselben Ester (A. 238, 318). Sieht man von intramolekularen Atomverschiebungen ab, so würde dies für Chlorid und Silbersalz entsprechende Formeln befürworten. **Methylester** Sdep. 280°, **Aethylester** Sdep. 288° (B. 16, 860). Diese Ester condensiren sich mit Essigester, Aceton und ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Natriumäthylat zu *Diketohydrindenderivaten* (s. d.). **Phenylester** Schmp. 70° (B. 7, 705; 28, 108). **Aethylestersäure**, schweres Oel.

Chloride. **Aethylestersäurechlorid**, zersetzliches Oel, aus der Aethylestersäure mit PCl_3 (B. 20, 1011).

Phtalylchlorid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COCl \\ [2]COCl \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]CCl_2 \end{matrix} > O$ erstarrt bei 0° , siedet bei 275° . Es wird aus dem Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit der aequimolekularen Menge PCl_5 auf 200° erhalten (A. 238, 329). Für die sym. Formel spricht der Uebergang des Phtalylchlorids mit Eisessig und Natriumamalgame in o-Phtalylalkohol (S. 226). Mit der asym. Formel lässt sich die Umwandlung mit Zink und Essigsäure in Phtalid (S. 227), Diphtalyl $C_6H_4 \begin{matrix} CO > O < CO \\ C & & C \end{matrix}$ und Hydrodiphtalyl, mit Benzol und Aluminiumchlorid in Phtalophenon voraussehen.

Phtalylentetrachloride. Durch Einwirkung von PCl_5 auf Phtalylchlorid entstanden **Phtalylentetrachlorid**, Schmp. 88° , und **Phtalylentetrachlorid**, Schmp. 47° , die sich nicht ineinander verwandeln liessen, deren Krystalle gemessen sind, die beide Phtalsäure geben und für welche die beiden Formeln $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_3 \\ COCl \end{matrix}$ und $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{matrix} > O$ gelten. Nur aus der unsym. Phtalylchloridformel wird die Entstehung beider Chloride verständlich (B. 19, 1188). Das bei 88° schmelzende Chlorid entsteht auch aus Phtalidchlorid (S. 228) mit PCl_5 , eine Reaction, welche für die unsymmetrische Formel spricht.

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]CO \end{matrix} > O$. Schmp. 128° , Sdep. 284° , sublimirt leicht in langen Nadeln. Es entsteht aus der Phtalsäure beim Schmelzen, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (B. 10, 326). Das Phtalsäureanhydrid bildet eben so leicht wie der Benzaldehyd (S. 172) Condensationsproducte: es wird mit Essigsäure zu Phtalyllessigsäure condensirt, in ähnlicher Weise mit Malonsäureester und Acetessigsäureester, mit Phtalid zu Diphtalyl, mit Phenolen zu den sog. Phtaleinen, einer Gruppe von Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen einige prachtvoll fluoresceirende Verbindungen gehören. **Thiophtalsäureanhydrid** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]CO \end{matrix} > S$ (?), Schmp. 114° , Sdep. 284° (B. 17, 1176).

Phtalsäuresuperoxyd $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COO \\ [2]COO \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO_2 \\ [2]CO \end{matrix} > O$ schmilzt bei 133° unter Gasentwicklung, rasch erhitzt bei 136° unter Explosion. Es entsteht aus Phtalylchlorid bei der Behandlung mit Natriumsuperoxydlösung (B. 27, 1511).

Phtalaminsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COOH \\ [2]CONH_2 \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C(NH_2)(OH) \\ [2]CO \end{matrix} > O$. Schmp. 148° , aus Anhydrid und Ammoniak und aus Phtalimid mit Barytwasser (B. 19, 1402). **Anilsäure**, Schmp. 192° . **Phtalsäurediamid** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CONH_2 \\ [2]CONH_2 \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C(NH_2)_2 \\ [2]CO \end{matrix} > O$ schmilzt bei $140-160^\circ$, indem es in Phtalimid übergeht. Es entsteht aus Ester und Ammoniak (B. 19, 1399, 21, R. 612; 24, R. 320; 25, R. 911).

Phtalimid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \\ [2]CO \end{matrix} > NH$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C(=NH) \\ [2]CO \end{matrix} > O$, Schmp. 238° . Es entsteht aus Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid mit Ammoniakgas, durch Erhitzen von Phtalsäure mit Rhodanammium (B. 19, 2283), aus Phtalamid und durch intramolekulare Atomverschiebung aus o-Cyanbenzoësäure (S. 230). Mit alkohol. Kali bildet es **Phtalimidkallium** $C_6H_4(CO)_2NK$, aus dem durch doppelten Austausch Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Das Phtalimidkallium setzt sich leicht mit organischen Halogenverbindungen um und dient zur Darstellung zahlreicher Amine verschiedenster Art (I, 162). Durch Reduction geht Phtalimid in Phtalimidin (S. 228), mit Brom und Alkalilauge in Anthranilsäure (S. 203) über.

Phtalanil $C_6H_4(CO)_2NC_6H_5$, Schmp. 203° , aus Phtalsäure und Anilin, und aus o-Benzoylbenzoësäure beim Kochen mit Anilinchlorhydrat (B. 26,

1261). Phtalylphenylhydrazid $C_6H_4(CO)_2(NHNHC_6H_5)_2$, Schmp. 161°. α -Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_5$, Schmp. 178°. β -Phtalylphenylhydrazin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONH} \\ \text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. 210° (B. 19, R. 303; 20, R. 255). Phtalylhydroxamsäure $C_6H_4C_2O_2NOH$, Schmp. 230° (B. 16, 1781).

Nitrile der Phthalsäure: *o*-Cyanbenzoesäure, nicht rein erhalten, entsteht bei der Behandlung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure und Kupfercyanür. Sie lagert sich beim Erwärmen in das isomere Phthalimid um (B. 18, 1496; 19, 2283; 25, R. 910). *o*-Cyanbenzoesäureester, Schmp. 70° (B. 19, 1491). *o*-Cyanbenzotrichlorid $CN[2]C_6H_4CCl_3$, Schmp. 94°, Sdep. 280°, aus *o*-Tolunitril (B. 20, 3199).

Substituirte *o*-Phthalsäuren. Aus substituirten Naphthalinen und aus substituirten Toluylsäuren wurden durch Oxydation substituirte Phthalsäuren erhalten. Tetrachlorphthalsäure $C_6Cl_4(CO_2H)_2$ schmilzt bei 250° unter Anhydridbildung. Sie entsteht aus Pentachloronaphthalin (A. 149, 18). Es wurden einmal verschiedene Aethylester aus dem Chlorid einer- und dem Silbersalz andererseits erhalten (A. 238, 326), der gewöhnliche vom Schmp. 60° und ein bei 121° schmelzender.

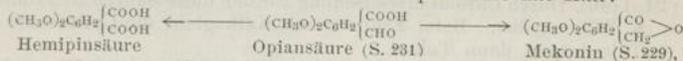
3- und 4-Nitro-*o*-phthalsäure schmelzen bei 219° und 161°.

3- und 4-Amido-*o*-phthalsäure (A. 208, 245).

Oxy-*o*-phthalsäuren. Die Oxy-*o*-phthalsäuren sind durch die Schmelzpunkte ihrer Anhydride gekennzeichnet, in die sie beim Erhitzen übergehen.

3-Oxy-*o*-phthalsäureanhydrid, Schmp. 147° (B. 16, 1965). Dinitro-3-oxy-*o*-phthalsäure ist die sog. Juglonsäure, die auch aus Juglon mit Salpetersäure entsteht (B. 19, 168). 4-Oxy-*o*-phthalsäureanhydrid, Schmp. 165° (A. 233, 232).

Norhemipinsäure-, 3,4-Dioxyphthalsäureanhydrid, Schmp. 238°, entsteht aus 3,4-Dichlormethoxyphthalsäureanhydrid $(ClCH_2O)_2C_6H_2(CO_2O)$, Schmp. 156°, dem Einwirkungsproduct von PCl_5 bei 180° auf Hemipinsäure, durch Erwärmen mit Wasser (s. Piperonylsäure S. 212 und Piperonal S. 221). Hemipinsäureanhydrid, 3,4-Dimethoxyphthalsäureanhydrid, Schmp. 167°, die Säure entsteht neben Opiansäure und Mekonin bei der Oxydation von *Narcotin* (s. d.), auch neben Mekonin beim Schmelzen von Opiansäure mit Kali:



6-Amidohemipinsäure entsteht durch Kochen mit Barytwasser aus ihrem Anhydrid, der sog. Azoopiansäure, der 2,3-Dimethoxy-5,6-anthranilcarbonsäure $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H) \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix}$, dem Reductionsproduct der Nitroopiansäure (S. 231) mit Sn und Salzsäure (B. 19, 2300).

Normetahemipinsäureanhydrid, Schmp. 247°. Metahemipinsäureanhydrid, Schmp. 175°. Die Metahemipinsäure oder 4,5-Dimethoxy-*o*-phthalsäure wurde beim Abbau des *Papaverins* (s. d.) erhalten (B. 24, R. 902).

Isophtalsäure, Benzol-m-dicarbonssäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ schmilzt über 300° und sublimirt; sie entsteht durch Oxydation von *m*-Xylyl (S. 38) und *m*-Toluylsäure mit Chromsäuremischung; aus *m*-Phtalylalkoholäthyläther, dem Umwandlungsproduct von *m*-Xylylenbromid (S. 226) mit alkoholischem Kali, durch weitere Oxydation (B. 21, 47); aus *m*-Dicyanbenzol und *m*-Cyanbenzoesäure (S. 236). Die beiden letzten Bildungsweisen vermitteln Kernsynthesen aus den entsprechenden Amidoverbindungen, dem *m*-Phenylendiamin und der *m*-Amidoben-

zoensäure. Die Isophtalsäure wird auch aus m-sulfo- und m-brombenzoësaurem und aus benzoësaurem Kalium durch Schmelzen mit Natriumformiat erhalten, in den beiden letzteren Fällen neben Terephtalsäure, ferner aus m-Dibrombenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Hydro-pyromellith- und Hydroprehnitsäure (S. 240).

Sie löst sich in 460 Th. siedenden und 7800 Th. kalten Wassers. Sie bildet kein Anhydrid, durch Reduction geht sie in Tetrahydroisophtalsäure über. Ihr Baryumsalz $C_6H_4(CO_2)_2Ba + 6H_2O$ (A. 260, 30) ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Phtalsäure und Terephtalsäure). Dimethylester Schmp. 64° . Dichlorid Schmp. 41° , Sdep. 276° .

m-Cyanbenzoëssäure, Schmp. 217° (B. 20, 524). m-Dicyanbenzol, Schmp. 158° (B. 17, 1430).

Substituirte Isophtalsäuren. Die 5-Chlor-, 5-Jod-, 5-Amido-isophtalsäure können von der 5-Nitroisophtalsäure ausgehend bereitet werden. Beim Nitriren und Sulfuriren entstehen aus Isophtalsäure die 5-Nitro- und die 5-Sulfo-isophtalsäure (vgl. Benzoëssäure S. 201, 208). Die 4-Brom-, 4-Jod-, 4-Amido- und 4-Sulfoisophtalsäure wurden meist durch Oxydation entsprechender Toluylsäuren erhalten (B. 24, 3778; 28, 84; 25, 2795; 14, 2278).

Homologe Isophtalsäuren. Von den vier theoretisch möglichen Methylisophtalsäuren ist die Uvitinsäure hervorzuheben.

Uvitinsäure, Mesidinsäure, 5-Methylisophtalsäure $CH_3[C_6H_3(1,3)(CO_2H)_2]$, Schmp. 287° , entsteht durch Oxydation von Mesitylen (S. 19, 39) mit verdünnter Salpetersäure. Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenztraubensäure (I, 364) (von *uva*, Traube) mit Barytwasser (S. 25) erhalten worden. Diese Bildung der Uvitinsäure beruht auf der *Condensation* von 2 Mol. Brenztraubensäure mit 1 Mol. Acetaldehyd, entstanden durch Zersetzung eines Theiles der Brenztraubensäure. Wendet man ein Gemenge von Brenztraubensäure mit Acet-, oder Propyl-, oder Isobutylaldehyd an, so entsteht Uvitinsäure, 5-Aethyl- und 5-Isopropylisophtalsäure (Dübner, B. 23, 377; 24, 1746). Durch Chromsäuremischung werden diese Säuren zu Trimesinsäure (S. 239) oxydirt. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Uvitinsäure zuerst m-Toluylsäure, dann Toluol.

Xylidinsäure, 4-Methylisophtalsäure $CH_3[C_6H_3(4)(CO_2H)_2]$, Schmp. 282° , entsteht durch Oxydation von Pseudocumol (S. 39), von p-Xylyl- und Isoxylyl-säure (S. 186) mit verdünnter Salpetersäure. Mit MnO_4K oxydirt giebt sie Trimellithsäure (S. 239). 2-Mesitylisophtalsäure, Schmp. 235° , aus 2,6-Dicarbonphenylglyoxylsäure (B. 26, 1767).

Oxyisophtalsäuren wurden nach denselben Methoden aus Oxybenzoësauren und Aldehydoxybenzoësauren erhalten, wie diese aus Phenolen und Phenolaldehyden; auch Amido- und Sulfosäuren dienen als Ausgangsmaterial (B. 16, 1966; 25, R. 9).

2-Oxy-, 4-Oxy-, 5-Oxyisophtalsäure schmelzen bei 243° , 305° , 288° .

Oxyuvitinsäuren: Von diesen ist die 4-Oxyuvitinsäure $(CH_3)_2[C_6H_2(4)(CO_2H)_2]$ hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester (S. 25) gebildet wird (A. 222, 249).

Terephtalsäure, Benzol-p-dicarbonssäure $C_6H_4(1,4)(CO_2H)_2$ sublimirt ohne zu schmelzen. Sie entsteht wie die Isophtalsäure aus m-Benzolabkömmlingen, so aus p-Derivaten: p-Xylol, p-Toluylsäure,

p-Cyanbenzoësäure, p-Dicyanbenzol, p-Dibrombenzol u. a. m. Man stellt sie durch Oxydation von Kümmelöl, einem Gemisch von Cymol (S. 40) und Cuminol (S. 174) mit Chromsäuremischung oder aus p-Toluidin (B. 22, 2178) dar.

Die Terephtalsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Bei der Reduction geht sie in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäure über. Sie bildet kein Anhydrid.

Baryumsalz $C_6H_4O_4Ba + 4H_2O$, sehr schwer löslich. Methyl-ester Schmp. 140° . Chlorid Schmp. 78° , Sdep. 259° . Aminsäure Schmp. 214° .

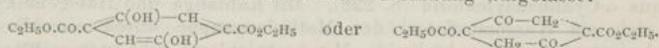
p-Cyanbenzoësäure $CN[4]C_6H_4CO_2H$, Schmp. 214° , aus p-Amidobenzoësäure (S. 20, 205). p-Dicyanbenzol $C_6H_4[1,4](CN)_2$

Mononitroterephtalsäure, Schmp. 259° und Sulfoterephtalsäure entstehen beim Nitriren und Sulfuriren der Terephtalsäure. 2,3-, 2,6- und 2,5-Dinitroterephtalsäure sind ebenfalls bekannt (B. 28, 81).

Alkylterephtalsäuren. Bei der Oxydation von Pseudocumol und von Durool entstehen die t-Methylterephtalsäure, *a*-Xylidinsäure, Schmp. 282° , und 2,5-Dimethylterephtalsäure, *β* -Cumidinsäure (B. 19, 2510).

Oxyterephtalsäuren. Aus der Nitroterephtalsäure wurde die Oxyterephtalsäure erhalten, sie sublimirt ohne zu schmelzen. Von den drei theoretisch möglichen Dioxyterephtalsäuren ist die 2,5-Dioxyterephtalsäure wegen ihres Zusammenhanges mit Succinylbernsteinsäureester hervorzuheben, aus dem ihr Diaethylester durch Entziehung von 2H mittelst Brom oder Phosphorpentachlorid entsteht (B. 22, 2107). Derselbe Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromacetessigester (A. 219, 78):

2,5-Dioxyterephtalsäure $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in $2CO_2$ und Hydrochinon (S. 150). 2,5-Dioxyterephtalsäurediaethylester krystallisirt in zwei verschiedenen Formen; bei gewöhnlicher Temperatur in *gelbgrünen Prismen* oder Tafeln, bei höherer in *farblosen Blättchen*, in welchen er auch sublimirt; schmilzt bei 133° . Seinen meisten Reactionen nach verhält sich der Ester wie ein Hydroxylderivat: er verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und bildet durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden Diälylester. Andererseits reagirt er nicht mit Phenylecyanat (S. 74) (B. 23, 259) und zeigt einige Analogien mit Succinylbernsteinsäureester; er wird daher auch als Chinon- oder als Diketoverbindung aufgefasst:



Durch Reduction, Kochen mit Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird Dioxyterephtalsäureester wieder in Succinylbernsteinsäureester übergeführt (B. 19, 432; 22, 2169). Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet er eine Dihydroxamsäure; zugleich entsteht Tetrahydrodioxyterephtalsäure (B. 22, 1280).

Die beiden physikalischen Modificationen des Dioxyterephtalsäureesters und analoger Verbindungen entsprechen nach Hantzsch zwei desmotropen Zuständen und zwar die gefärbte Modification der Chinonformel, die ungefärbte aber der Hydroxylformel (B. 22, 1294). Indessen kann die Farbe nicht als sicheres Kriterium zur Unterscheidung der Keton-

form von der Hydroxylform dienen, und auch durch chemische Reactionen wird die Annahme der desmotropen Formen nicht erwiesen (Nef, B. 23, R. 585; Goldschmidt, B. 23, 260).

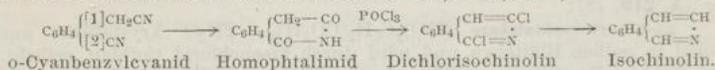
Succinylobernsteinsäure, aus deren Ester durch Wasserstoffentziehung der 2,5-Dioxyterephthalsäureester entsteht, wird bei den hydroaromatischen Verbindungen (S. 27) abgehandelt. Ebenso die Umwandlungsprodukte des Succinylobernsteinsäureesters, die den Charakter von *Chinondicarbonsäureestern* zeigen.

Trioxydicarbonsäuren. **Gallocarbonsäure**, **Trioxyphtalsäure** $(HO)_3[3,4,5]C_6H(CO_2H)_2$ schmilzt gegen 270° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Pyrogallol neben Pyrogallolcarbonsäure beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130° (B. 13, 1876).

b. Aromatische Dicarbonsäuren, die $1CO_2H$ am Kern und $1CO_2H$ in der Seitenkette enthalten. Die drei α -Homophtalsäuren oder Phenyllessigcarbonsäuren sind bekannt. Die o -Säure bildet leicht heterocyclische Abkömmlinge.

Phenyllessig- o -carbonsäure, o -**Homophtalsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CO_2H$ schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175° . Sie entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (B. 19, 1654) und durch Verseifen ihrer Nitrile. Anhydrid Schmp. 141° .

o -Homophtalimid, Schmp. 233° , wird aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen und aus dem Dinitril mit Säuren erhalten, indem sich die in letzterem Falle zunächst entstehende o -Cyanphenyllessigsäure in Homophtalimid umlagert, wie die o -Cyanbenzoesäure in Phthalimid (S. 234) (B. 23, 2478). Bemerkenswerth ist die Umwandlung von o -Homophtalimid durch Behandlung mit $POCl_3$ in **Dichlorisochinolin**, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu **Isochinolin** reduciren lässt (B. 27, 2232, 2492):



Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird Homophtalimid unmittelbar in Isochinolin (s. d.) verwandelt. Im Homophtalimid werden bei Einwirkung von Kalilauge und Halogenalkyl beide Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe durch Alkoholradicale ersetzt. Aus den Monoalkyl- o -benzylecyaniden entstehen Monoalkylhomophtalimide, die sich auf dieselbe Weise wie das Homophtalimid in **Alkylisochinoline** umwandeln lassen (B. 20, 2499).

o -Cyan- o -toluylsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CN$ schmilzt bei 116° unt. Zers. Ihr Kaliumsalz entsteht aus Phthalid (S. 227) mit Cyankalium (A. 233, 102).

o -Cyanbenzylecyanid, o -**Homophtalonitril** $CN[2]C_6H_4CH_2CN$, Schmp. 81° , aus o -Cyanbenzylechlorid (S. 228). Mit Kalilauge und Halogenalkylen lässt sich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkoholradical ersetzen (s. Homophtalimid). Mit Acetylchlorid geht es in ψ -**Diacetyl- o -cyanbenzylecyanid** $CN.C_6H_4C(CN):C(CH_3)OCOCH_3$ über, das sich in β -Methylisochinolin (s. d.) umwandeln lässt (B. 27, 2232).

Homoisophtalsäure und **Homoterephtalsäure**, Schmp. 237° , sublimiren beide. m - und p -Cyanbenzylecyanid schmelzen bei 88° und 100° (B. 24, 2416). Von der Homoterephtalsäure sind ausser dem Dinitril die beiden Nitril- und Aminsäuren, die beiden denkbaren Amidnitrile und das Diamid dargestellt worden (B. 22, 3207; 26, R. 89, 602).

o -**Hydrozimtcarbonsäure** $CO_2H[2]C_6H_4CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 165° . Die Säure entsteht durch Oxydation von **Tetrahydro- β -naphthylamin** mit MnO_4K und durch Reduction von Dihydroisocumarincarbonsäure (B. 26,

1841), sowie von *o*-Carbonphenylglycerinsäure- δ -lacton (B. 25, 888). Sie giebt bei der trockenen Destillation α -Hydrindon (B. 26, 708).

o-Cyanbenzylessigester, Cyanhydrozimmtester $\text{CN}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Schmp. 98°, entsteht aus Acetessigester oder aus Malonsäureester mit Cyanbenzylchlorid und Natriumäthylat (B. 22, 2017). Mit conc. Salzsäure geht er in α -Hydrindon (s. d.) über: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$.

Phenylbutter-*o*-carbonsäure $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 138° (B. 18, 3118).

c. **Aromatische Dicarbonsäuren**, deren beide Carboxyle in verschiedenen Seitenketten stehen.

o-, *m*-, *p*-Phenylendiessigsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 150°, 170° und 244°, entstehen aus den Xylylencyaniden (B. 26, R. 941). Die *o*-Phenylendiessigsäure wurde auch durch Oxydation von Dihydronaphthalin (s. d.) erhalten. Ihr Calciumsalz liefert bei der Destillation β -Hydrindon (s. d.) (B. 26, 1833).

o-, *m*-, *p*-Phenylendipropionsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$, Schmp. 161°, 146° und 223°, entstehen aus den Xylylendimalonsäuren (B. 19, 436; 21, 37).

9. Aldehyddicarbonsäuren. 2-Aldehydoisophtalsäure, Schmp. 175° bis 176°, entsteht durch Erhitzen von 2,6-Dicarboxphenylglyoxylsäure (B. 26, 1767).

Oxyaldehyddicarbonsäuren. 5-Aldehydo-4-oxy- und 5-Aldehydo-3-oxyisophtalsäure entstehen aus den entsprechenden Oxyisophtalsäuren mit CHCl_3 und Alkalilauge (B. 11, 793).

10. Tricarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltricarbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ sind bekannt.

Trimesinsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure schmilzt gegen 300° und sublimiert schon gegen 200°. Sie entsteht 1) durch Oxydation von Mesitylsäure und Uvitinsäure (S. 236) mit Chromsäuremischung, 2) aus Mellithsäure (S. 240) durch Erhitzen mit Glycerin und aus Hydro- oder aus Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie 3) aus Benzol-1,3,5-trisulfosäure (S. 123) durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifung des Tricyanbenzols. Durch Condensation einiger aliphatischer Substanzen (S. 25) sind die Trimesinsäure und Ester von ihr erhalten worden: 1) Trimesinsäure bildet sich bei der Polymerisation von Propiolsäure, 2) ihr Monomethylester bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumalinsäure, (B. 24, R. 750), 3) ihr Triaethylester aus Formylessigester.

Trimesinsäuretrimethylester Schmp. 143°, Triaethylester Schmp. 133°.

Trimellithsäure, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure schmilzt bei 216° unter Zerfall in Wasser und Trimellithanhydridsäure $\text{CO}_2\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{O})$, Schmp. 158°. Sie entsteht neben Isophtalsäure beim Erhitzen von Hydro-pyromellithsäure mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat und aus Amidoterephtalsäure (B. 19, 1635). Am leichtesten gewinnt man sie neben Isophtalsäure durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (A. 172, 97).

Hemimellithsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure schmilzt unter Zersetzung gegen 185°, wobei Phtalsäureanhydrid entsteht. Sie tritt beim Erhitzen von Hydromellophansäure auf, sowie bei der Oxydation von Phe-

nylgyoxyldicarbonsäure (B. 26, 1767) und von β -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216^o) mit MnO_4K (B. 26, 1114, 1121).

Oxytricarbonsäuren sind aus Sulfotricarbonsäuren erhalten worden: Oxytrimesinsäure (A. 206, 204). Oxytrimellithsäure (B. 16, 192).

Die bei den Benzolringbildungen (S. 27) erwähnten Körper Phloroglucintricarbonsäureester und Dioxyphenylessigdicarbonsäureester, die Condensationsproducte von Natriummalonsäureester und von Natriumacetondicarbonsäureester sind wahrscheinlich hydroaromatische Verbindungen.

11. Aromatische Tetracarbonsäuren. Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt. Durch Reduction gehen sie in Tetrahydrobenzoltetracarbonsäure (s. d.) über.

Pyromellithsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 264^o und zersetzt sich in Wasser und ihr Dianhydrid, welches beim Destilliren von Mellithsäure oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht. Die Säure bildet sich ferner bei der Oxydation von Duroil und Durylsäure mit MnO_4K . Dianhydrid $O(CO)_2C_6H_2(CO)_2O$, Schmp. 286^o. Tetraethylester, Schmp. 53^o. Din Nitro- und Diamidopyromellithsäuretetraethylester, Schmp. 130^o und 134^o. Der Diamidöther wird leicht zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) reducirt und mit Salpetersäure zu

Chinotetracarbonsäureester $(O)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmp. 149^o, oxydirt; chinongelbe Nadeln. Er ist geruchlos, sublimirt aber leicht und wird durch Zinkstaub mit Eisessig zu

Hydrochinotetracarbonsäureester $(HO)_2C_6(CO_2C_2H_5)_4$, Schmp. 127^o, reducirt. Hellgelbe Nadeln, die bei weiterer Reduction in p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) übergehen (A. 237, 25).

Prehnitsäure, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 237^o unter Anhydridbildung. Sie entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure neben Mellophansäure und Trimesinsäure, ferner durch Oxydation von Prehnit (S. 37) mit MnO_4K (B. 21, 907).

Mellophansäure, 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure schmilzt bei 238^o unter Anhydridbildung. Sie entsteht durch Oxydation von Isoduroil (S. 37) mit MnO_4K , s. auch Prehnitsäure.

12. Aromatische Pentacarbonsäure: Benzolpentacarbonsäure $C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$ sersetzt sich beim Schmelzen. Sie entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 37) mit MnO_4K (B. 17, R. 376).

13. Aromatische Hexacarbonsäure: Mellithsäure, Honigsteinsäure $C_6(CO_2H)_6$ schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäureanhydrid. Ihr Aluminiumsalz bildet den Honigstein, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes, honigbis wachsgelb gefärbtes Mineral, das in quadratischen Pyramiden krystallisirt (B. 10, 566). Auf die merkwürdige Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wurde früher schon hingewiesen (S. 26). Sie entsteht auch, wenn Kohle bei der Elektrolyse als positive Elektrode angewandt wird (B. 16, 1209), sowie durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit MnO_4K . Da man das Hexamethylbenzol synthetisch darstellen kann, so ist durch diese letzte Bildungsweise die Synthese der Mellithsäure bewirkt.

Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Geschichte. Die Mellithsäure wurde 1799 von Klaproth bei längerem Kochen von Honigstein mit Wasser aufgefunden und Honigsteinsäure genannt. Erst Baeyer bewies 1870, dass die Mellithsäure nichts anders als Benzolhexacarbonsäure ist, indem er sie mit Kalk erhitze, wodurch Benzol entsteht, und sie zu Hexahydromellithsäure reducirte (A. Suppl. 7, 1).

Salze und Ester. Das Baryumsalz $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$ ist in Wasser unlöslich. Methyl- und Aethylester schmelzen bei 187° und 73° .

Chlorid $C_6(COCl)_6$, Schmp. 190° . Mellimid, Paramid $C_6[(CO)_2NH]_3$ entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser auf 200° erhitzt, in das Triammoniumsalz der Mellithsäure verwandelt. Durch Alkalien geht das Paramid in

Euchronsäure $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$, farblose Prismen, über. Mit Wasser auf 200° erhitzt geht Euchronsäure in Mellithsäure über. Nasirender Wasserstoff verwandelt sie in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, aus dem an der Luft wieder farblose Euchronsäure entsteht. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe.

3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

Wie bei den zuletzt abgehandelten Verbindungsklassen, so sind auch von den aromatischen Polyalkoholen, welche die Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen derselben Seitenkette gebunden enthalten, nur die Glycole und ihre Oxydationsproducte einigermaßen vollständig untersucht. Eine weiter ins Einzelne gehende Gliederung der mehrsaurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, hauptsächlich Polycarbonsäuren, ist daher noch nicht nöthig, sondern die hierher gehörigen Verbindungen werden zweckmässig unmittelbar den Glycolen und deren Oxydationsproducten angeschlossen.

In viel weiterem Umfange als für die Gewinnung der früher behandelten aromatischen Verbindungen kommen für die Phenylglycole und ihre Oxydationsproducte dieselben Bildungsweisen in Betracht, wie für die aliphatischen Glycole und ihre Oxydationsproducte (I, 285).

1. Phenylglycole und Phenylglycerin. Styrolenalkohol, *Phenylglycol* $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$, Schmp. 67° , Sdep. 273° , aus Styroldibromid mit Potaschelösung, geht mit Salpetersäure oxydirt in *Benzoylcarbinol* und

Benzoylameisensäure über (A. 216, 293). Durch verdünnte Schwefelsäure wird es zu β -Phenylnaphtalin (s. d.) condensirt. *Styroidchlorid*, α, β -*Dichloräthylbenzol* $C_6H_5CHCl.CH_2Cl$, flüssig, und *Styroidbromid*, Schmp. 60° , entstehen durch Addition der Halogene an Styrol (s. d.) oder Phenyläthylen.

Phenylmethylglycol $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_3$, α -Modification Schmp. 53° , β -Modification Schmp. 93° . Dieses Glycol tritt wie das Hydrobenzoin in zwei Modificationen auf, die aus dem entsprechenden Dibromid (aus *n*-Propylbenzol) entstehen (B. 17, 709).

Phenylbutylglycol $C_6H_5CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2(OH)$, Schmp. 75° , aus Benzoylpropionaldehyd (S. 244) und aus Benzoylpropylalkohol durch Reduction.

Phenylisopropyläthylglycol $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$, Schmp. 81° , Sdep. 286° , aus Benzaldehyd und Isobutylaldehyd durch Reduction.

Methylen-m,p-dioxybenzylglycol $[CH_2O_2]_{[3,4]}C_6H_3.CH_2CH(OH).CH_2(OH)$, Schmp. 82° , und *Methylen-m,p-dioxyphenyläthylenmethylglycol* $(CH_2O_2)_{[3,4]}C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, Schmp. 101° , entstehen aus *Safrol* und aus *Isosafrol* (S. 265) durch MnO_4K (B. 24, 3488). Ebenso entstehen aus *Eugenol* und *Isoeugenol* (S. 264, 265) die entsprechenden bei 68° und 88° schmelzenden Glycole.

Stycerin $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$, Sdep. 244° (38mm), gummiartige Masse, aus *Styronbromid* $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$ und aus Zimmtalkohol mit MnO_4K (B. 24, 3491).

2. Phenylalkoholaldehyde. Wie sich zwei Moleküle Acetaldehyd miteinander zu Aldol condensiren lassen, so verbinden sich die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge (2 pct.) zu den entsprechenden Aldolen, den Nitrophenylmilchsäurealdehyden $NO_2C_6H_4CH(OH).CH_2CHO$, die sich mit noch einem Molekül Acetaldehyd additionell verbinden. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, behandelt, gehen sie in die entsprechenden Nitrozimmtaldehyde über (B. 18, 719).

Phenyltetrose $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$, farbloser Syrup, entsteht durch Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons (s. d.) (I, 522). *Phenylhydrazon* Schmp. 154° .

3. Phenylketole.

Acetonphenonalkohol, *Benzoylcarbinol* $C_6H_5CO.CH_2OH$ scheidet sich aus Wasser und verdünntem Alkohol mit Krystallwasser aus in bei 73° schmelzenden Krystallen, aus Aether wasserfrei in bei 85° schmelzenden Tafeln. Er entsteht durch Oxydation von Phenylglycol und aus seinem Chlorid, dem ω -Chloracetophenon, durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda (B. 16, 1290).

Beim Destilliren zerfällt er unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol reducirt er schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure, und alkalische Kupferlösung, wobei er zu Mandelsäure (S. 245) oxydirt wird (B. 14, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phenylglyoxylsäure (S. 252). Mit CNH bildet es ein Cyanhydrin, das Nitrit der α -Phenylglycerinsäure oder Atrogllycerinsäure (S. 256).

Bismethylbenzoylcarbinol $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} > \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \quad (?)$, Schmp. 192°, aus

Benzoylcarbinol mit Methylalkohol und Salzsäure (B. 28, 1161).

Benzoylcarbinolacetat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, Schmp. 49°, Sdep. 270°.

Benzoat Schmp. 117°. Phenyläther Schmp. 72°.

o-Chloracetophenon, *Phenacylchlorid*, *Benzoylcarbinolchlorid* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$, Schmp. 59°, Sdep. 245°, entsteht durch Chloriren von siedendem Acetophenon (B. 10, 1830) und aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

o-Bromacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, Schmp. 50°, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Es entsteht aus Acetophenon und Brom und aus Dibromatrolactinsäure beim Erhitzen mit Wasser (B. 14, 1238). Mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak geht es in *Isoindol* (s. d.) über, ein Pyrazinderivat. Mit Carbonsäureamiden und Carbonsäureethiamiden liefern die *o*-Halogenacetophenone *Oxazol*- und *Thiazolderivate* (s. d.).

o-Amidoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ ist in freiem Zustand sehr unbeständig. Mit Natronlauge aus seinem Chlorhydrat abgeschieden geht es in eine Base $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, Schmp. 118°, über, die bei Gegenwart von Ammoniak *Isoindol* liefert. Das Chlorhydrat $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$, Schmp. 183°, entsteht durch Reduction des Isonitrosoacetophenons (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (B. 28, 254). Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat s. B. 26, 1717; Kaliumcyanat (B. 28, 252) giebt Phenylacetylenmonurein oder Phenylimidazol (s. d.). *o*-Acetophenonanilid, *Phenacylanilid* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, Schmp. 93°, entsteht aus *o*-Bromacetophenon und Anilin (B. 15, 2467) und lässt sich zu α -Phenylindol (s. d.) condensiren (B. 21, 1071, 2196, 2595).

Benzoylcarbinoloxim, Schmp. 70°. Phenylhydrazon, Schmp. 112°, geht mit Phenylhydrazin in ein Osazon des Phenylglyoxals (S. 244) über (B. 20, 822) (I, 525).

o- und *m*-Nitro-*o*-bromacetophenon, Schmp. 55° und 96° (A. 221, 327). *o*-Cyanacetophenon s. Benzoylessigsäure S. 255.

α -Amidopropiophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ (B. 22, 3250).

Den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 242) entsprechen *o*- und *p*-Nitrophenylmilchsäureketon, Schmp. 69° und 58°, die Condensationsproducte von *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Natronlauge wird das *o*-Nitroketon unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser in *Indigo* (s. d.) verwandelt (B. 16, 1968). Siehe auch Nitrobenzylidenacetone.

Benzoylbutylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 40° (B. 23, R. 500).

4. Phenylaldehydketone.

α -Aldehydketone. Phenylglyoxal, *Benzoylformaldehyd* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, Schmp. 73°, der wasserfreie Aldehyd siedet bei 142° (125mm); riecht stechend. Es entsteht aus seinem Aldoxim, dem Isonitrosoacetophenon, durch Kochen der Natriumbisulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (B. 22, 2557). Durch Alkalien wird es in Mandelsäure (S. 245) umgewandelt, mit *o*-Diaminen bildet es Chinoxaline (s. d.).

o-Dichloracetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, Sdep. 253° (B. 10, 531). *o*-Dibromacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$, Schmp. 36° (B. 10, 2010; A. 195, 161).

o-Dibrom-*p*-jodacetophenon (B. 24, 997). *o*-Dichlor-*o*-nitroacetophenon, Schmp. 73° (A. 221, 328). *o*-Dibrom-*o*-nitroacetophenon, Schmp. 85° (B. 20, 2203).

o-Dibrom-*m*-nitroacetophenon, Schmp. 59° (B. 18, 2240). *o*-Dibrom-*p*-nitro-

acetophenon, Schmp. 98° (B. 22, 204). m-Brom-*o*-dichlor-*o*- und p-amidoacetophenon (B. 17, 967).

Isonitrosoacetophenon, *Benzoylformoxim* $C_6H_5.CO.CH(N.OH)$, Schmp. 127°, wird aus Acetophenon (S. 178) erhalten (B. 24, 1382; 25, 3459). Durch Reduction geht es in Isoindol (S. 243) über. Phenylglyoxim $C_6H_5.C(N.OH).CH(N.OH)$ ist in zwei Modificationen bekannt (vgl. Benzildioxime):



Phenylamphiglyoxim, Schmp. 168° Phenylantiglyoxim, Schmp. 180°.

Das Phenylamphiglyoxim entsteht aus *o*-Dibromacetophenon und aus Isonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin, mit HCl-Gas in absolutem Aether behandelt geht es in die Antimodification über, die sich beim Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln in die Amphimodification zurückverwandelt (B. 24, 3497).

α -u. β -Phenylglyoxalphenylhydrazon, Schmp. 142° und 129° (B. 22, 2557).

Phenylglyoxalphenylosazon $C_6H_5.C:(N.NHC_6H_5).CH:(N.NHC_6H_5)$, Schmp. 152° (s. Benzoylcarbinolphenylhydrazon) (B. 22, 2558). Phenylglyoxalmethylphenylosazon, Schmp. 152° (B. 21, 2597).

p-Tolylformaldehyd $CH_3C_6H_4.CO.CH(OH)_2$, Schmp. 101° (B. 22, 2560).

Anthroxanaldehyd $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C-CHO \\ | \\ [2]N > O \end{matrix}$, Schmp. 72°, entsteht aus o-Nitrophenylglycidsäure (S. 251) (B. 16, 2222).

β -Ketonaldehyde. Als β -Ketonaldehyd fasste man früher die als *Formylacetophenon* oder *Benzoylacetalddehyd* bezeichnete Verbindung auf, in der jedoch ebenso wie im Formylaceton ein ungesättigtes Ketol: Oxymethylenacetophenon (s. d.) vorliegt, das später bei den Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette abgehandelt wird. Das Oxymethylenacetophenonnatrium giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat das Benzoylacetaldoxim $C_6H_5.CO.CH_2.CH:N.OH$, Schmp. 86°, das mit Essigsäureanhydrid: Cyanacetophenon (S. 255), mit Acetylchlorid das isomere Phenylisoxazol (s. d.) liefert.

γ -Ketonaldehyde: Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2CH_2CHO$, Sdep. 245°.

5. Phenylparaffindiketone.

α -Diketone oder *Orthodiketone* entstehen aus ihren Monoximen, den Phenylisonitrosoketonen (vgl. Phenylglyoxal) durch Destillation mit verdünnten Säuren (I, 319) oder durch Erwärmen mit Amylnitrit (B. 21, 2177). Acetylbenzoyl $C_6H_5.CO.CO.CH_3$, Sdep. 214°, gelbes, stechend riechendes Oel (B. 21, 2119, 2176). α -Oximidopropiophenon $C_6H_5.CO.C:(NOH).CH_3$, Schmp. 113°, aus Methylbenzoylessigester mit salpetriger Säure.

Diisonitrosoanetholhyperoxyd $\begin{matrix} NO-ON \\ | \\ CH_3O[4]C_6H_4.C- \\ | \\ C.CH_3 \end{matrix}$, Schmp. 97°, aus Anethol in Eisessig mit Natriumnitrit (B. 26, R. 891).

β -Diketone oder *Metadiketone* entstehen neben Acetophenon 1) durch Spaltung der Benzoylacetessigester (B. 16, 2239), 2) durch Condensation von Säureestern und Ketonen mittelst Natriumäthylat (Claisen, B. 20, 2178). Die Phenyl- β -diketone verhalten sich wie die aliphatischen β -Diketone. Sie lösen sich in Aetzalkalien, wodurch sie leicht von anderen Diketonen unterschieden werden können, werden durch Eisenchlorid roth gefärbt und condensiren sich mit Hydroxylamin zu *Isocazolonen* (s. d.) (B. 21, 1150), mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen (s. d.), wie die Oxymethylen- β -ketone. Eingehend ist das Benzoylacetone untersucht.

Benzoylacetone, Acetylacetophenon $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$, Schmp. 60° , Sdep. 261° , ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es entsteht aus Benzoylacetessigester, aus Aethylbenzoat und Aceton oder Aethylacetat und Acetophenon mit alkoholfreiem Natriumaethylat. Ueber die Addition von CNH an Benzoylacetone s. B. 27, 1571; über die Einwirkung von Harnstoff und Guanidin s. J. pr. Ch. [2] 48, 489. *o*-Nitrobenzoylacetone, Schmp. 55° (A. 221, 332).

Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Valeryl-acetophenon, Sdep. 172° (30 mm), 174° (24 mm), 170° (26 mm), 183° (30 mm) (B. 20, 2181).

Phenylacetylacetone $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, Sdep. 266° , entsteht durch Spaltung von Phenylacetyl-acetessigester (B. 18, 2137).

γ -Diketone. Acetophenonacetone, Phenacylacetone $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$, gelbes nicht unzersetzt siedendes Oel; entsteht durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (S. 257) (B. 17, 2756). Als γ -Diketon (I, 318) geht es leicht in Phenylmethyl-furfuran, -thiophen und -pyrrol über.

Triketone. Das Monoxim eines Triketons ist das **Isonitrosobenzoylacetone** $C_6H_5CO.C(NO.H).CO.CH_3$, Schmp. 24° (B. 17, 815).

6. Phenylparaffinalkoholsäuren.

A. Monoxyalkoholsäuren. Aehnlich wie die aliphatischen Alkoholsäuren entstehen auch Phenylalkoholcarbonsäuren 1) durch Reduction entsprechender Ketonsäuren, 2) aus Aldehyden und Ketonen (B. 12, 815) durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung *a*-Oxysäurenitrils, 3) aus den entsprechenden monohalogen-substituirten Säuren, 4) aus ungesättigten Monocarbonensäuren u. s. w.

α - und β -Oxysäuren. Mandelsäure, Phenylglycolsäure $C_6H_5.CHOH.CO_2H$ ist isomer mit den Kresotinsäuren (S. 218) und den Oxymethylbenzoësäuren (S. 227) oder Carbinolbenzoësäuren. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt daher wie die Gährungsmilchsäure (I, 329) in einer inactiven spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen auf.

Paramandelsäure, inactive Mandelsäure, Schmp. 118° , entsteht 1) aus Benzaldehyd, Blausäure und Salzsäure (B. 14, 239, 1965), 2) aus Benzoylameisensäure (S. 252) durch Reduction mit Natriumamalgam, 3) aus Phenylchloroessigsäure beim Kochen mit Alkalien (B. 14, 239), 4) aus *o*-Dibromacetophenon (S. 243) oder Phenylglyoxal (S. 243) durch Einwirkung von Alkalien: $C_6H_5CO.CHO \rightarrow C_6H_5CHOH.CO_2H$.

Die Bildung von Alkohol und Carbonsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Benzaldehyd extramolekular vollzieht (S. 166), geht bei dem Uebergang des Phenylglyoxals in Mandelsäure intramolekular vor sich (vgl. I, 314). Ueber die Bildung der Paramandelsäure aus Links- und Rechtsmandelsäure siehe weiter unten.

100 Th. Wasser lösen 15,9 Th. Paramandelsäure bei 20° . Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zunächst zu Benzoylameisensäure, dann zu Benzoësäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Phenyllessigsäure (S. 186) mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Phenylchlor- oder Phenylbromessigsäure über.

Links- und Rechtsmandelsäure schmelzen bei 133°. Sie besitzen daselbe, aber entgegengesetzte molekulare Drehungsvermögen. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie Paramandelsäure. Die Linksmandelsäure, *natürliche Mandelsäure*, entsteht aus Amygdalin (s. d.) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (1848 Wöhler, A. 66, 240). Durch Gährung von paramandelsaurem Ammonium mit *Penicillium glaucum* wird die Linksmandelsäure aufgezehrt und es hinterbleibt die Rechtsmandelsäure. Durch einen *Schizomyceten* wird dagegen aus Paramandelsäure die Rechtsmandelsäure erst zerstört und Linksmandelsäure bleibt übrig (Lewkowitsch, B. 17, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden. Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure in aquimolekularen Mengen, so entsteht inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf 160°, so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Abkömmlinge der Paramandelsäure: Methyl- und Aethylester, Schmp. 52° und 34° (B. 28, 259). Methyläthersäure, Schmp. 71°. Dimethylätherester, Sdep. 246° (A. 220, 40). Acetylaethylester, Schmp. 74°. Mandelsäurechloralid (I, 335), Schmp. 82° (A. 193, 40). Amid, Schmp. 131° (B. 25, 2212).

Mandelsäurenitril $C_6H_5CH(OH)CN$, farbloses, bei -10° erstarrendes Oel, das bei 170° in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Mit rauchender Salzsäure geht es beim Stehen in das Amid, beim Erhitzen in Phenylchloroessigsäure über (B. 14, 1967).

p-Brom- und p-Jodmandelsäure schmelzen bei 117° und 133° (B. 24, 997; 25, 3467). o-, m-, p-Nitromandelsäure schmelzen bei 140°, 119° und 126° (B. 20, 2203; 22, 208).

o-Amidomandelsäure, *Hydrindinsäure* $NH_2[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ ist in freiem Zustand nicht beständig. Ihr Natriumsalz $C_8H_8NO_3Na + H_2O$ entsteht durch Reduction von Isatin mit Natriumamalgam, aus seiner concentrirten Lösung scheiden Säuren das

Dioxindol, o-Amidomandelsäurelactam $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]CH(OH)CO \\ [2]NH \end{smallmatrix}\right.$ ab, das sich auch durch Kochen von Isatin und Zinkstaub, Wasser und etwas Salzsäure bildet. Acetyldioxindol, Schmp. 127°, geht mit Barytwasser in die o-Acetamidomandelsäure $CH_3CO[2]NHC_6H_4CH(OH)CO_2H$, Schmp. 142°, über, die auch durch Reduction von Acetylisatinsäure entsteht. Durch Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam wird sie in Oxindol (s. d.) umgewandelt.

Ein Abkömmling der p-Amidomandelsäure ist der p-Dimethylamidophenyl-trichloroethylalkohol (S. 177).

o-Oxymandelsäure, syrupöse Masse, aus Salicylaldehyd, Blausäure und aus o-Oxyphenylglyoxylsäure. Ihr Lacton schmilzt bei 49° und siedet bei 237° (B. 14, 1317; 17, 974). p-Methoxymandelsäure, Schmp. 93°, aus Anisaldehyd (B. 14, 1976).

Phenylchloroessigsäure $C_6H_5CHCl.CO_2H$, Schmp. 78°, entsteht aus Mandelsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 140° und aus ihrem Chlorid mit Wasser. Chlorid $C_6H_5CHCl.COCl$, Sdep. 125° (45 mm), aus Mandelsäure mit PCl_5 (A. 279, 122).

Phenylbromessigsäure $C_6H_5CHBr.CO_2H$, Schmp. 83°. Aethylester, Sdep. 145° (10 mm) (B. 24, 1877), geht mit Cyankalium erhitzt in Diphenylbernsteinsäureester über. Nitril, aus Benzyleyanid und Brom, geht

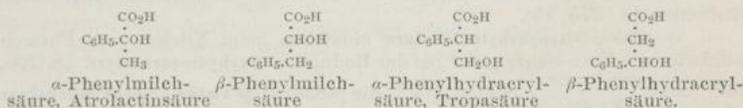
beim Erhitzen für sich in Stilben (s. d.), mit Cyankalium in Stilben oder in Diacyandibenzyl (s. d.), mit alkoholischem Kali in Stilbendicarbonsäure oder Diphenylmaleinsäure über.

Phenylamidoessigsäure $C_6H_5CH(NH_2).CO_2H$ schmilzt bei 256° und zerfällt beim Destillieren in CO_2 und Benzylamin. Sie entsteht 1) aus Phenylbromessigsäure mit wässrigem Ammoniak (B. 11, 2002), 2) aus ihrem Nitril beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 13, 383), 3) durch Reduktion des Oxims oder des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (A. 227, 344). Methylester, Schmp. 32° . Cyclisches Doppelsäureamid (I, 353) $C_6H_5.CH \begin{matrix} <CO-NH> \\ NH-CO \end{matrix} CH.C_6H_5$ schmilzt unter Zersetzung bei 274° (B. 24, 4149). Nitril, gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zersetzlich. Es entsteht aus Mandelsäurenitril mit Ammoniak.

Durch Einwirkung von Methylamin, Anilin und ähnlichen Basen auf Phenylbromessigsäure wurden alkylirte und phenylirte Phenylamidoessigsäuren erhalten (B. 15, 2031).

Von den Alphylglycolsäuren möge noch die p-Isopropylmandelsäure, aus Cuminaldehyd, Blausäure und Salzsäure dargestellt, angeführt werden, die mittelst Chinin ebenfalls in ihre activen Isomeren zerlegt wurde (B. 26, R. 89).

Phenylpropionsäuren, Phenylmilchsäuren sind vier Structurisomere denkbar und bekannt, die sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:

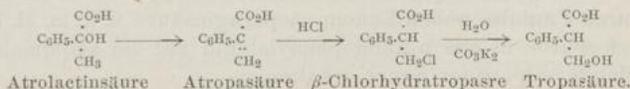


1. **Atrolactinsäure, α -Phenylmilchsäure** $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt wasserhaltig bei 90° , wasserfrei bei 94° . Sie entsteht beim Kochen von α -Bromhydratropasäure mit Sodalösung, aus Hydratropasäure (S. 187) mit MnO_4K , aus ihrem Nitril, dem Additionsproduct von Blausäure an Acetophenon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (B. 14, 1980). Sie zerfällt mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

Der Atrolactinsäure entsprechen die α -Chlor- und α -Bromhydratropasäure, Schmp. 73° und 93° , die aus ihr beim Stehen mit den conc. Halogenwasserstoffsäuren entstehen (A. 209, 3). α -Amidohydratropasäure sublimirt bei 260° ohne zu schmelzen (B. 14, 1981).

2. **Tropasäure, α -Phenylhydracrylsäure** ist in einer inactiven, spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen bekannt.

Die inactive Tropasäure, Schmp. 117° , entsteht aus den Alkaloiden Atropin und Hyoscyamin beim Erwärmen (60°) mit Barytwasser, neben Tropin (s. d.) (A. 138, 233; B. 13, 254). Synthetisch wurde sie aus Atropasäure, dem Spaltungsproduct der Atrolactinsäure, bereitet, indem man dieselbe mit conc. Salzsäure in β -Chlorhydratropasäure umwandelte, die mit Kaliumcarbonatlösung gekocht in inactive Tropasäure übergeht:



Rechts- und Linkstropasäure, Schmp. 128° und 123°, lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen, und werden so aus Tropasäure dargestellt. Das schwerer in verdünntem Alkohol lösliche rechtstropasäure Chinin schmilzt bei 186°, das linkstropasäure Chinin bei 178° (B. 22, 2591).

β -Chlor- und β -Bromhydratropasäure schmelzen bei 87° und 93°. β -Amidohydratropasäure schmilzt bei 119° (A. 209, 3).

3. β -Phenylmilchsäure, *Benzylglycolsäure* $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, Schmp. 97°, entsteht aus Phenylacetaldehyd mit Blausäure und Salzsäure und beim Erhitzen von Benzyltartronsäure (S. 258). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Phenylacetaldehyd (S. 173) und Ameisensäure (I, 328).

Phenylalanin, β -Phenyl- α -amidopropionsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen entsteht Phenyläthylamin und ein cyclisches Doppelsäureamid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{matrix} > CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Schmp. 290° (I, 353; II, 246) (A. 219, 188; 271, 169). Es findet sich neben Asparagin (I, 477) in den Keimlingen von *Lupinus luteus* und entsteht auch durch Fäulniss oder durch chemische Spaltung von Eiweiss (I, 560) (B. 16, 1711). Es bildet sich aus seinem Nitril, dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der β -Phenylmilchsäure, mit Salzsäure, ferner durch Reduction von α -Amidozimmtsäure (B. 17, 1623) und von α -Isonitroso- β -phenylpropionsäure (A. 271, 169). **Benzoylphenylalanin**, Schmp. 182°, aus Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction (A. 275, 15).

o- und p-Nitrophenylmilchsäure entstehen beim Nitriren von Phenylmilchsäure. Die o-Säure giebt bei der Reduction Oxyhydrocarbostyril (S. 206, 249) $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH_2-CH.OH \\ (2)NH-CO \end{matrix}$, Schmp. 197°, die p-Säure: p-Amido- β -phenylmilchsäure $NH_2[4]C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, die bei 188° unter Zersetzung schmilzt.

o-Oxyphenylmilchsäure, *Salicylmilchsäure* $HO[2]C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, syrupöse Masse. Sie entsteht aus o-Oxyphenylbrenztraubensäure (S. 254) mit Natriumamalgam (B. 18, 1188). Ihr inneres Phenolalkoholanhydrid ist die Hydrocumarilsäure $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ (2)O \end{matrix}$, Schmp. 118°, das Reductionsproduct der Cumarilsäure (A. 216, 166). p-Oxyphenylmilchsäure schmilzt wasserfrei bei 144°. Sie entsteht aus p-Amidophenylalanin mit überschüssiger salpetriger Säure (A. 219, 226).

p-Nitrophenylalanin $NO_2[4]C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ zersetzt sich bei 240°. Es wird durch Nitriren von Phenylalanin erhalten.

p-Amidophenylalanin $NH_2[4]C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, entsteht aus p-Nitrophenylalanin und p-Nitrophenyl- α -nitroacrylsäure durch Reduction.

Tyrosin, p-Oxyphenylalanin $HO[4]C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$, Schmp. 235°. Es findet sich in der Leber bei gestörter Function, in der Milz, Pankreasdrüse und in altem Käse (*tyros*). Es entsteht aus vielen thierischen Substanzen, wie Harn, Haaren, Eiweiss beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss neben Leucin, Asparaginsäure u. a. m. (I, 560). Künstlich wurde es aus p-Amidophenylalanin mit der aequimolekularen Menge salpetriger Säure erhalten.

1846
127;
gehen

mit E
dem
säure
alanin
pheny
molek

CH
CH
C₆H
Phen
aeth
alde

Kochen
Alkohol
wässere
Nieder
Salpeter
action)
zu Sal
C₆H₄(C
benzoë
säure (

CH₂CO
mit W
wie vor
Zimmts
säure
bei 19
bringen
zimmts

(OH).C
aus de
Natrium
säurelac
gebilde

säureal
Erhitze
säure i
o-Nitro
 β -Oxyh

Durch Erhitzen der drei Nitrosäuren mit alkoholischem Chlorzink entstehen nicht ihre Lactone, sondern ihre Ester (B. 17, 1659).

β -Chlor-, Brom-, Jodhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHX.CH_2.CO_2H$ schmelzen bei 126° , 137° und 120° . Sie entstehen aus Zimmtsäure oder β -Phenylacrylsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser oder Eisessig (B. 11, 1221) und aus β -Phenylhydracrylsäure (s. d.). Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren, indem zunächst β -Oxysäuren entstehen (S. 249), in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisieren mit kohlensauren Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff, CO_2 und Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ gespalten.

o-, *m*-, *p*-Nitro- β -bromhydrozimmtsäure $NO_2C_6H_4CHBr.CH_2.CO_2H$ entstehen durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an die drei Nitrozimmtsäuren (B. 17, 596, 1494) (s. auch Nitrophenylmilchsäurelactone S. 249).

β -Amidohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2)CH_2.CO_2H$, Schmp. 120° (B. 17, 1498; A. 200, 97).

γ - und δ -Oxysäuren. Von den Phenyloxybuttersäuren an sind γ -Oxysäuren bekannt, die leicht in Lactone übergehen.

γ -Phenyl- γ -oxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$, Schmp. 75° , zerfällt schon bei 65 – 70° langsam in Wasser und ihr Lacton, Schmp. 37° , Sdep. 306° . Sie entsteht aus β -Benzoylpropionsäure (S. 266) (B. 15, 889) und aus Phenylbrombuttersäure. Ihr Lacton bildet sich beim Kochen von Phenylisocrotonsäure und von Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (A. 228, 178).

α -Phenyl- γ -oxyvaleriansäure, nur als flüssiges Lacton beständig (B. 17, 73).

δ -Phenyl- γ -oxyvaleriansäure, Schmp. 101° , Lacton Schmp. 33° (A. 268, 94).

β -Benzyl- γ -oxyvaleriansäure, Schmp. 75° , Lacton Schmp. 86° (A. 254, 215), aus Benzallaevulinsäure.

α -Benzyl- δ -oxyvaleriansäure (B. 24, 2447).

B. Dioxyalkoholsäuren werden hauptsächlich durch Oxydation von Phenylefencarbonsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten (A. 268, 44; 283, 338). Die beiden denkbaren Phenylglycerinsäuren sind bekannt.

Atroglycerinsäure, α -Phenylglycerinsäure $CH_2OH.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$, Schmp. 146° , entsteht aus α,β -Dibromhydratropasäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien und aus Benzoylcarbinol mittelst Blausäure und Salzsäure (B. 16, 1292). Sie zerfällt in der Hitze in CO_2 und Phenylacetaldehyd.

Dibromhydratropasäure $CH_2Br.C(C_6H_5)Br.CO_2H$, Schmp. 115° , aus Atropasäure mit Brom. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetophenon, CO_2 und HBr.

Styicerinsäure, β -Phenylglycerinsäure $C_6H_5.CHOH.CHOH.CO_2H$, Schmp. 141° unter Zersetzung (A. 268, 37), wurde aus ihrem Dibenzylester, dem Einwirkungsproduct von Silberbenzoat auf Zimmtsäuredibromid, durch Verseifen mit alkoholischem Kali und aus Phenyl- α -chlormilchsäure mit Alkalien oder durch Oxydation von Zimmtsäure mit MnO_4K dargestellt. Sie zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in CO_2 und Phenylacetaldehyd. Mit Bromwasserstoffsäure geht sie in Phenyl- β -brommilchsäure über (B. 16, 1289). Dibenzoylsäure, Schmp. 187° . Dibenzoylmethylester, Schmp. 113° . Dibenzylaethylester, Schmp. 109° (B. 12, 538).

p-Nitrophenylglycerinsäure, Schmp. 167° , entsteht aus *p*-Nitrophenylglycidssäure. *o*-Amidophenylglycerinsäure, Schmp. 218° .

Phenyl- α -chlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$, Schmp. 56° , wasserfrei Schmp. 86° , entsteht aus Zimmtsäure und unterchloriger Säure. Mit Natriumamalgam behandelt geht sie in Phenylmilchsäure, mit Alkalien in Phenylglycidsäure und in Phenylglycerinsäure, mit rauchender Salzsäure in Phenyl-dichlorpropionsäure über (B. 22, 3140).

Phenyl- α -brommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 125° , entsteht aus Phenyl-dibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser (B. 13, 310). Sie wurde mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. 24, 2831).

Phenyl- α -jodmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHI.CO_2H$ schmilzt bei 137° unter Zersetzung, entsteht aus Zimmtsäure mit wässriger Chlorjodlösung (B. 19, 2464). *o*- und *p*-Nitrophenyl- α -chlormilchsäure, Schmp. 119° und 165° . Die *o*-Verbindung giebt mit Natriumamalgam Indol (B. 13, 2261; 19, 2646). *o*-Nitrophenyl- α -brommilchsäure, Schmp. 145° (B. 17, 219).

Phenyl- α -amidmilchsäure, Phenylserin $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).CO_2H + H_2O$ zersetzt sich wasserfrei bei 119° , entsteht aus dem mit Natronlauge erhaltenen Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycooll durch Säuren (A. 284, 46).

Phenyl- β -chlormilchsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 141° , und **Phenyl- β -brommilchsäure** entstehen aus Phenylglycerinsäure mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren (B. 16, 1290). *o*- und *p*-Nitrophenyl- β -chlormilchsäure, Schmp. 125° und 167° , aus den entsprechenden Glycidsäuren mit rauchender Salzsäure (B. 19, 2646). *o*-Nitrophenyl- β -brommilchsäure, Schmp. 135° (B. 17, 221).

Zimmtsäuredichlorid, α,β -Dichlorhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$, Schmp. 163° , entsteht aus Zimmtsäure mit Chlor in CS_2 und aus Phenyl- α -chlormilchsäure mit rauchender Salzsäure (B. 14, 1867).

Allozimmtsäuredichlorid, zähes Oel, mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. 27, 2041).

Zimmtsäuredibromid, α,β -Dibromhydrozimmtsäure, Schmp. 195° , giebt beim Kochen mit Wasser CO_2 , Phenylacetaldehyd, Zimmtsäure und Phenyl- α -brommilchsäure. Sie wurde mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. 26, 1664). Methylester Schmp. 117° , Aethylester Schmp. 69° (B. 22, 1181).

Allozimmtsäuredibromid, Schmp. $91-93^\circ$, mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. 27, 2039). Methylester Schmp. $52-53^\circ$.

o- und *p*-Nitro- α,β -dibromhydrozimmtsäure, Schmp. 180° und 217° . *o*- und *p*-Aethylester, Schmp. 71° und Schmp. 110° (A. 212, 151).

Phenylglycidsäure $C_6H_5.CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH.CO_2H$ wird als bei 0° erstarrendes Oel aus dem Natriumsalz abgeschieden. Sie entsteht aus α - und β -Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Chloressigester (A. 271, 137). Die Phenylglycidsäure ist sehr unbeständig. Sie zerfällt leicht in CO_2 und Phenylacetaldehyd, beim Kochen mit Wasser entsteht ausserdem Phenylglycerinsäure. Aus den optisch activen Phenyl- α -brommilchsäuren wurden die optisch activen Phenylglycidsäuren in Form ihrer Natriumsalze erhalten.

Nitrophenylglycidsäure $NO_2[C_6H_4]CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH.CO_2H + H_2O$, Schmp. 94° , wasserfrei Schmp. 125° , aus *o*-Nitrophenylmilchsäure mit alkoholischem Kali, und aus *o*-Nitrophenylmilchsäureketon mit Natriumhypochlorit (A. 284, 135).

Sie zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und *Indigo*. Beim Kochen mit Wasser giebt sie Anthranil und Anthroxanaldehyd (S. 244) (B. 19, 2649).

p-Nitrophenylglycidssäure schmilzt unt. Zers. bei 186° (B. 19, 2644).

C. Trioxyalkoholsäuren. γ -Phenyltrioxybuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH.OH}]_3\text{CO}_2\text{H}$ geht leicht in das bei $115\text{--}117^\circ$ schmelzende Lacton über, das bei der Reduction Phenyltetrose (S. 242) giebt. Die γ -Phenyltrioxybuttersäure wird von dem Dibromid des Zimmtaldehydeyanhydrins ausgehend erhalten (B. 25, 2556).

7. Phenylparaffinaldehydcarbonensäuren.

Wie bei den aliphatischen ungesättigten Ketolen (I, 312), Oxyolefin-carbonsäuren (I, 356) und Oxyketoncarbonensäuren (I, 470) auseinandergesetzt wurden, bilden sich sog. Oxymethylenverbindungen bei der Condensation von Aceton, Essigester, Acetessigester und anderen Körpern mit Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat. Da sich diese Verbindungen in mancher Hinsicht wie Aldehyde verhalten, so nahm man ursprünglich in ihnen die Aldehydgruppe an und erst der ausgesprochen säureartige Charakter hat dazu geführt, sie als *Oxymethylenverbindungen* (I, 312) aufzufassen. Sehr bemerkenswerth ist die Entstehung zweier isomerer Ester bei der Condensation von Phenylessigester und Ameisenester durch Natriumaethylat. Beide Ester liefern mit Phenylhydrazin dieselben Verbindungen. Der eine Ester ist flüssig, der andere fest. Der feste Ester unterscheidet sich von dem flüssigen durch seinen ausgesprochen sauren Charakter, er geht beim Erhitzen in den flüssigen über. Der flüssige Ester verwandelt sich beim Auflösen in Natriumcarbonat in den festen. Demnach sieht man in dem flüssigen Ester den wahren Phenylformyl-essigester, in dem festen den Oxymethylenessigester (B. 28, 771).

Phenylformyl-essigsäureäthylester $\text{CHO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, flüssig, Sdep. 144° (16 mm), wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

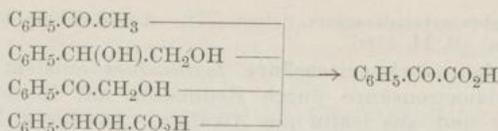
Oxymethylenphenyl-essigsäureäthylester $\text{CH}(\text{OH}):(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ schmilzt bei 70° , dabei in den flüssigen isomeren Ester übergehend.

8. Phenylparaffinketoncarbonensäuren.

Man kann die Phenylketoncarbonensäuren wie die aliphatischen Ketoncarbonensäuren in α -, β -, γ -Ketoncarbonensäuren einteilen und in jeder dieser Gruppen Untergruppen bilden, je nachdem die Ketongruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist oder nicht.

A. α -Ketoncarbonensäuren entstehen durch Oxydation 1) von Ketonen, 2) von Glycolen, 3) von Ketonalkoholen, 4) von Alkoholcarbonensäuren, kernsynthetisch 5) aus den Cyaniden der Säureradicale durch Verseifung mit kalter conc. Salzsäure, 6) aus Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 20, 2045).

Phenylglyoxylsäure, Benzoylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO}_2\text{H}$, Schmp. 65° , isomer mit den Phtalaldehydsäuren, entsteht durch Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (B. 20, 389), von Phenylglycol, Benzoylcarbinol und Mandelsäure mit Salpetersäure:



Zuerst wurde sie kernsynthetisch durch Verseifen des Benzoylcyanides, ihres aus Benzoylchlorid und Quecksilber- oder Silbercyanid dargestellten Nitrils, erhalten (Claisen). Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl, oder auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Phenylglyoxylsäure ist in Wasser leicht löslich. Sie zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO₂ und Benzaldehyd. Mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate der Säure, auch *Isatin* (s. u.).

Als Ketonsäure verbindet sich die Phenylglyoxylsäure mit Natriumbisulfit und mit Blausäure (s. Phenyltartronsäure). Mit Natriumamalgam wird sie zu Mandelsäure, mit Jodwasserstoffsäure zu α -Toluylsäure reducirt.

Methylester Sdep. 247°. Aethylester Schmp. 257° α -Amid Schmp. 90°. β -Amidhydrat C₆H₅·CO·CONH₂ + H₂O, Schmp. 64°. γ -Amid Schmp. 134° (B. 12, 633; 20, 397). Anilid Schmp. 63°, aus γ -Benzilmonoxim mit PCl₅.

Benzoylcyanid C₆H₅·CO·CN, Schmp. 32°, Sdep. 207°, entsteht bei der Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber und Isonitrosoacetophenon (S. 243) mit Acetylchlorid (B. 20, 2196). Natrium in absolutem Aether verwandelt es in **Polybenzoylcyanid** (C₆H₅NO₂)_x, Schmp. 95° (J. pr. Ch. [2] 39, 260). Durch Alkalien wird das Benzoylcyanid in Benzoësäure und Cyankalium gespalten, mit conc. Salzsäure geht es in Benzoylameisensäure über. **Chlorisonitrosoacetophenon**, **Benzoylformoximsäurechlorid** C₆H₅·CO·C(:NOH)Cl, Schmp. 131°, aus Isonitrosoacetophenon (S. 243) durch Chloriren (B. 26, R. 313).

Phenylhydrazinmethylencarbonsäure C₆H₅·C($\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$)·CO₂H. Das Hydrazinsalz schmilzt bei 119°. **Di-phenylglyoxylsäurehydrazon** C₆H₅·C(:N)CO₂H. Der Diaethylester schmilzt bei 138° (J. pr. Ch. 44, 567).

Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon, Schmp. 153° (A. 227, 341).

(β -), **Syn-Phenylglyoxylsäureoxim**, Schmp. 147°. (α -), **Anti-Phenylglyoxylsäureoxim**, Isonitrosophenyllessigsäure C₆H₅·C(:NOH)·CO₂H, Schmp. 128° (B. 24, 42). Methylester Schmp. 138°. Dimethylester Schmp. 56° (B. 16, 519). **Benzoylcyanidoxim** C₆H₅·C(:NOH)CN, Schmp. 129° (B. 24, 3504), aus Benzoylcyanid mit Amylnitrit und Natrium, oder salpetriger Säure und Natriumaethylat (A. 250, 163).

Substituirte Benzoylameisensäuren. o- und p-Brombenzoylameisensäure, Schmp. 93–103° und Schmp. 108° (B. 25, 3298 und 28, 259). o-Nitrobenzoylameisensäure NO₂C₆H₄CO·CO₂H + H₂O, Schmp. 47°, wasserfrei Schmp. 122°. Amid Schmp. 199°. Nitril Schmp. 54° (B. 23, 1577). Oxim giebt mit Wasser CO₂ und o-Nitrobenzonitril, mit Alkali gekocht Salicylsäure (B. 26, 1252). Sie bildet zwei isomere Phenylhydrazone (B. 23, 2080).

m-Nitrobenzoylameisensäure, Schmp. 77°. Amid Schmp. 151°. Nitril 230° (145 mm) (B. 14, 1186).

o-Amidobenzoylameisensäure, *Isatinsäure* entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und aus Isatin mit Alkalien. Aus ihrem Bleisalz mit H₂S abgeschieden und unter stark vermindertem Druck bei niedriger Temperatur eingedampft bildet sie ein weißes Pulver. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactam oder Lactim über, in das

Isatin, *Isatinsäurelactam* $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CO} \\ \text{[2]NH}^{-2} \end{matrix}$ oder *Isatinsäurelactim* $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{matrix} \geq \text{c.OH} (?)$, Schmp. 201°, das zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten wurde. Es bildet orangerothe Prismen. In Aetzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Entstehung von isatinsäuren Salzen. Das Isatin verhält sich zugleich wie ein Keton.

Seine anderen Bildungsweisen und seine Derivate sind später bei den Hydroindolabkömmlingen abgehandelt. Man bezeichnet die auf die Lactamformel zurückführbaren Isatinderivate als Pseudo- oder *p*-Derivate oder *n*-Derivate, d. h. diejenigen, bei denen die neuingetretene Gruppe am Stickstoff steht, im Gegensatz dazu führt man die wahren Isatinderivate auf die Lactimformel zurück, weil dem freien Isatin die Lactimformel zuzukommen scheint.

Acetylisatinsäure CH₃CO.NH[2]C₆H₄CO.CO₂H, Schmp. 160°, entsteht aus Acetyl-*p*-isatin (s. d.) durch Behandeln erst mit Alkalien, dann mit Säuren. **Benzoylisatinsäure**, Schmp. 188°, aus Benzoyltetrahydrochinolin durch Oxydation mit MnO₄K (B. 24, 772).

Acetylisatin $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]CO.CO} \\ \text{[2]N} < \text{COCH}_3 \end{matrix}$ Schmp. 141°. **Benzoylisatin** Schmp. 206°.

Anthroxansäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{[1]C} \\ \text{[2]N} > \text{O} \end{matrix} \text{CO}_2\text{H} (?)$, Schmp. 190°, entsteht durch Oxydation von Anthroxanaldehyd (S. 244) mit MnO₄K (B. 16, 2222).

p-Dimethylamidophenylglyoxylsäureester (CH₃)₂N.C₆H₄CO.CO₂C₂H₅, Schmp. 187°, aus Dimethylanilin und Aethyloxalsäurechlorid (B. 10, 2081).

o-Oxyphenylglyoxylsäure, Schmp. 43°, aus Isatinsäure (B. 26, 221). **Veratroylcarbonsäure** (CH₃O)₂[3,4]C₆H₃CO.CO₂H, Schmp. 138°, und **Piperonylcarbonsäure** (CH₂O)₂[3,4]C₆H₃CO.CO₂H, Schmp. 148°, wurden durch Oxydation von Anethol, von Isoeugenolmethyläther und von Isosafrol (B. 24, 3488) erhalten.

Homologe Phenylglyoxylsäuren. Von der *m*-Tolylglyoxylsäure leitet sich das sog. **Methylisatin** CH₃[5]C₆H₃ $\begin{matrix} \text{[1]CO.CO} \\ \text{[2]NH}^{-2} \end{matrix}$, Schmp. 184°, ab, das aus *p*-Methylisatin-*p*-tolylimid, Schmp. 259°, dem Product der Einwirkung von Dichloressigsäure auf *p*-Toluidin, durch Kochen mit Salzsäure entsteht (B. 16, 2262; 18, 198).

	p-Tolylglyoxylsäure	Schmp. 96° (B. 14, 1750; 20, 2049).
(p)	[2,5]-Xylglyoxylsäure	" 70—80° (J. pr. Ch. [2] 43, 144).
(m)	[2,4]-Xylglyoxylsäure	" 85° (J. pr. Ch. [2] 41, 485).
(o)	[2,3]-Xylglyoxylsäure	" 92° (B. 20, 1766).
	Mesitylglyoxylsäure	" 112—116° } (B. 24, R. 741).
	[2,4,5]-Pseudocumylglyoxylsäure	" 75° }

2,3,4,6- u. 2,3,5,6-Tetramethylphenylglyoxylsäure (B. 19, 233; 20, 3099).

Entw.
8) be
durch

der I
Natro

hydroc

Acete
säure
Absp
Benz
Chlor
ester)

Isoxa
Lacta

Zerse
sie be
ihres
halter

Bildu
durch
(B. 17
zimm
aus E
von
4) In
Kohle
Benza

1.
2.
3.
4.
5.

(A. 28
3-Phen

Phenylbrenztraubensäure $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H$ schmilzt bei 154° unter Entwicklung von CO_2 . Sie entsteht aus α -Benzoylamidozimmtsäure (A. 275, 8) beim Kochen mit Alkalilauge oder Salzsäure, aus Phenylxolessigester durch Kochen mit verdünnter SO_4H_2 (A. 271, 163).

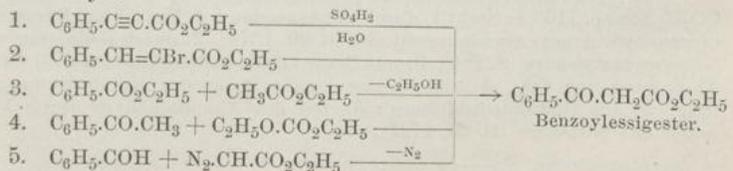
o -Oxyphenylbrenztraubensäure $HO.C_6H_4.CH_2.CO.CO_2H$ entsteht, ähnlich der Phenylbrenztraubensäure, aus α -Benzoylamido- o -oxyzimmtsäure und Natronlauge. Beim Kochen mit Säuren geht sie in ihr Lacton, das α -*oxo*-hydrocumarin $C_6H_4 \begin{matrix} (11)CH_2.CO \\ (12)O-CO \end{matrix}$ (?), Schmp. 152° , über (B. 18, 1187).

B. Phenyl- β -ketoncarbonsäuren entstehen: 1) durch einen der Acetessigesterbildung ähnlichen Condensationsvorgang aus Benzoëssäure- und Fettsäureestern, Acetophenon und Kohlensäureester unter Abspaltung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (s. u. Benzoylessigester); 2) durch Einführung von Alkoholradicalen mit Chloriden, wie Benzylchlorid, in Acetessigester (s. u. Benzylacetessigester); 3) durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Diazoessigester (s. u. Benzoylessigester).

Mit Hydroxylamin geben sie Oximanhydride, Lactoxime oder Isoxazolone, mit Hydrazin und Phenylhydrazin: Hydrazinanhydride, Lactazame oder Pyrazolone.

Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 103° unter Zersetzung in CO_2 und Acetophenon, in derselben Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Eisenchlorid wird sie violettroth gefärbt.

Benzoylessigester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, Sdep. 148° (11 mm).
Bildungsweisen: 1) Er wurde zuerst aus Phenylpropionsäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten (B. 17, 66). 2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Bromzimmtsäureester (B. 19, 1392). 3) Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoësäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (B. 20, 653, 2179). 4) In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon und Kohlensäureester mit Natriumaethylat. 5) Aus Diazoessigester und Benzaldehyd:



Der Benzoylessigester ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (A. 282, 155), er riecht nach Acetessigester. Er giebt 1) mit Hydrazin: 3-Phenylpyrazolon, 2) mit Phenylhydrazin: Diphenylpyrazolon, 3) mit Hy-

droxylamin: Phenylisoxazon, 4) mit Harnstoff: Phenyluracil, 5) mit Guanidin: Imidophenyluracil, 6) mit salpetriger Säure: das Oxim, 7) mit Diazobenzolchlorid: das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureesters (S. 257), 8) mit PCl_5 : β -Chlorzimmtsäurechlorid, 9) mit SOCl_2 : Monochlorbenzoylessigester (B. 26, R. 17). Seine Natriumverbindung giebt mit Jod: Dibenzoylbernsteinsäureester, mit Halogenalkylen: homologe Benzoylessigester und auch durch Säureradicale sind die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe schrittweise ersetzbar.

Amid Schmp. 112⁰ (A. 266, 332). Anilid Schmp. 107⁰ (A. 245, 374).

Benzoylacetnitril, ω -Cyanacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$, Schmp. 80⁰, entsteht aus Benzoylcyanessigester (S. 258) beim Kochen mit Wasser, aus Natriumoxymethylenacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge (B. 24, 133) und aus Imidobenzoylacetnitril oder Imidobenzoylmethylcyanid mit Salzsäure.

Imidobenzoylcyanmethyl $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\text{CH}_2\text{CN}$, Schmp. 86⁰, entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine trockene ätherische Lösung von Benzonitril und Cyanmethyl oder Acetonitril (B. 22, R. 327). Mit Hydroxylaminchlorhydrat geht es unter Ersatz der Imido- durch die Oximidogruppe und Addition der letzteren an die Cyangruppe in Phenylisoxalonimid

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{O} \end{matrix}\text{CH}_2\cdot\text{CNH}$ Schmp. 111⁰, über (B. 26, R. 272).

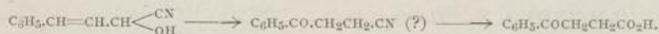
p-Nitrobenzoylessigsäure schmilzt bei 135⁰ unter Zerfall in CO_2 und p-Nitroacetophenon, entsteht aus p-Nitrophenylpropionsäureester mit SO_3H_2 , während der o-Ester in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt wird (B. 17, 326). Methyl- und Aethylester schmelzen bei 106⁰ und 74⁰.

Methylbenzoylessigester, Sdep. 226⁰ (225 mm), giebt mit salpetriger Säure: α -Isonitrosopropiophenon (B. 21, 2119). **Aethyl- und Diaethylbenzoylessigester**, Sdep. 210⁰ (90 mm) und 223⁰ (150 mm). **Allylbenzoylessigester**, Sdep. 220⁰ (100 mm). **Benzoyltrimethylen-carbonsäure**, Schmp. 148⁰, zerfällt bei höherer Temperatur in CO_2 und Benzoyltrimethylen (S. 6, 179) (B. 16, 2128, 2136).

2,5-Dinitrophenyl- und 2,4,6-Trinitrophenylacetessigester, Schmp. 94⁰ und 98⁰, entstehen durch Einwirkung von 2,5-Dinitro-brombenzol und von 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (S. 52) auf Natriumacetessigester (A. 220, 131; B. 22, 990; 23, 2720).

Benzylacetessigester $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \\ \text{COCH}_3 \end{matrix}$, Sdep. 276⁰, entsteht aus Natriumacetessigester mit Benzylchlorid (A. 204, 179) und giebt durch Ketonspaltung: Benzylacetone (B. 15, 1875) (S. 179), durch Säurespaltung: Phenylpropionsäure (S. 187).

D. γ -Ketoncarbonsäuren. **β -Benzoylpropionsäure** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 116⁰, entsteht 1) durch Condensation von Benzol und Bernstein-säureanhydrid mit Aluminiumchlorid (B. 20, 1376), 2) durch Reduction von β -Benzoylacrylsäure (S. 284), 3) aus Benzoylisobernsteinsäure (S. 259) durch Abspaltung von CO_2 , 4) aus Phenacylbenzoylessigester durch Ketonspaltung, 5) aus Blausäureadditionsproducten des Zimmtaldehyds durch Verseifen mit Salzsäure (B. 28, 1724):



Durch Reduction geht die β -Benzoylpropionsäure in γ -Phenylbutyrolacton, durch P_2S_5 in Phenylxythiophen (B. 19, 553) über (vgl. Laevulinsäure I, 374). Sie giebt zwei isomere Oxime, Schmp. 129⁰ und 92⁰ (B. 25, 1932).

α -Phenyllaevulinsäure $C_6H_5.CH \begin{smallmatrix} <CO_2H \\ <CH_2CO_2CH_3 \end{smallmatrix}$; Schmp. 126°, entsteht aus Phenylacetbernsteinsäureester (B. 17, 72; 18, 790). **β -Benzyllaevulinsäure** $C_6H_5.CH_2.CH \begin{smallmatrix} <CH_2CO_2H \\ <CO_2CH_3 \end{smallmatrix}$; Schmp. 98°, aus β -Benzallaevulinsäure (A. 254, 202), s. Benzalangelicalacton. **β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure** $C_6H_5.CH \begin{smallmatrix} <CH_2CO_2H \\ <CH_2CH_2COCH_3 \end{smallmatrix}$; Schmp. 83°, aus Phenyl-dihydroresorcin mit Alkalien oder Säuren (B. 26, 2057).

9. Phenyl-alkoholketoncarbonsäuren. Benzoylglycolsäure $C_6H_5.CO.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 125° (B. 16, 2133). Phenyl- γ -keto- α -oxybuttersäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 125°, entsteht aus ihrem Trichlorid, dem Chloralacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_3$, Schmp. 76° (B. 26, 557).

10. Diketoncarbonsäuren. Benzoylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$. Von dieser Säure sind das α -Oxim und das α -Phenylhydrazon des Aethyl-esters aus Benzoylessigester (S. 255) mit salpetriger Säure (B. 16, 2133) und mit Diazobenzolchlorid (B. 21, 2120) mit salpetriger Säure (B. 16, 2133) erhalten worden: Benzoylisonitrosoessigester $C_6H_5.CO.C(:NOH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 121°. Benzoyl- α -phenylhydrazon-glyoxylsäureester $C_6H_5.CO.C(:N.NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$, Schmp. 65°.

Chinisatinsäure, o-Amidobenzoylglyoxylsäure $NH_2 \begin{smallmatrix} | \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CO.CO.CO_2H \end{smallmatrix}$ geht bei 120° in Wasser und ihr Lactam oder Lactim über. Sie entsteht durch Oxydation von β,γ -Dioxyarbestyrol mit Eisenchlorid. Ihr Lactam oder Lactim, das

Chinisatin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [1]CO.CO \\ [2]NH.CO \end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \begin{smallmatrix} [1]CO.CO \\ [2]N=C.OH \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 255–260° (B. 17, 985).

Benzoylbrenztraubensäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$, Schmp. 157°, wird aus ihrem Aethylester, Schmp. 43°, dargestellt, dem Condensationsproduct von Acetophenon und Oxalester (B. 21, 1131). Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

Benzoylacetessigester $C_6H_5.CO.CH \begin{smallmatrix} <CO_2C_2H_5 \\ <COCH_3 \end{smallmatrix}$ entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumacetessigester. Er giebt bei der Spaltung Benzoylacetone (B. 18, 2131). **o-Nitrobenzoylacetessigester** (A. 221, 323).

Acetophenonacetessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH \begin{smallmatrix} <CO_2H \\ <COCH_3 \end{smallmatrix}$ schmilzt bei 130–140° unter Zerfall in CO_2 und Acetophenonacetone (S. 245). Ihr Aethylester entsteht aus ω -Bromacetophenon (S. 243) und Natriumacetessigester (B. 16, 2866). Der Aethylester giebt wie Acetophenonacetone leicht ein Furfuranderivat.

11. Phenyl-dicarbonsäuren. Wie die aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren (I, 421), kann man auch die Phenylparaffindicarbonsäuren in Malonsäuren, Aethylenbernsteinsäuren u. s. w. eintheilen.

Phenylmalonsäuren. **Phenylmalonsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 152° unter CO_2 Abspaltung und Bildung von Phenylessigsäure. Ihr Ester, Sdep. 171° (14 mm), entsteht aus Phenyl-oxal-essigester durch Kohlenoxydabspaltung (B. 27, 1091). **Dinitrophenylmalonsäureester** $(NO_2)_2.C_6H_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 51°, entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol auf Natriummalonsäureester (B. 21, 2472; 22, 1232; 23, R. 460; 26, R. 10).

Benzylmalonsäure, β -Phenylisobernsteinsäure $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$, Schmp. 117°, entsteht aus ihrem Ester, der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, und durch Reduction von Benzalmalonsäure (S. 284) (A. 218, 139).

o- und p-Nitrobenzylmalonsäureester (B. 20, 434). **Methylbenzylmalonsäure** (A. 204, 177).

Phenylbernsteinsäuren. **Phenylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH \begin{smallmatrix} <CO_2H \\ <CH_2CO_2H \end{smallmatrix}$, Schmp. 167°, entsteht aus ω -Chlorstyrol $C_6H_5.CH:CHCl$ mit Cyankalium, aus Phe-

nylacetbernsteinsäureester (S. 259) durch Spaltung mit sehr concentrirter Kalilauge, aus Phenylaethantricarbonsäure (S. 259) und aus sog. Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_8$. Anhydrid Schmp. 54^0 (B. 23, R. 573).

Phenylmethylbernsteinsäuren $C_6H_5 \cdot CHCO_2H$ wurden in zwei Modificationen erhalten vom Schmp. 170^0 und 192^0 (B. 24, 1876).

Benzylbernsteinsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCO_2H$ Schmp. 161^0 , entsteht aus dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumaethantri- oder tetracarbonsäureester (B. 17, 449), sowie durch Reduction von Phenylitaconsäure (B. 23, R. 237). Anhydrid Schmp. 102^0 .

12. Phenyl-alkoholdicarbonsäuren. Benzyltartronsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ schmilzt bei 143^0 unter Zerfall in CO_2 und α -Phenylmilchsäure (S. 248). Sie entsteht aus Benzylchlorformalsäureester, dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlorformalsäureester mit Kalilauge (A. 209, 243).

β -Methoxybenzylmalonsäure $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 115^0 unter Zerfall in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, aus deren Ester der β -Methoxybenzylmalonsäureester durch Anlagerung von Natriumäthylat entsteht (B. 27, 289).

Phenyläpfelsäuren. α -Phenyl- α -oxybernsteinsäure $C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Schmp. 187^0 , entsteht aus Phenylbernsteinsäure durch Einwirkung von Brom, Phosphor und Wasser.

α -Phenyl- β -oxybernsteinsäure $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2H$ schmilzt bei $150-160^0$, entsteht aus Phenylformylessigester, Blausäure und Salzsäure (B. 23, R. 573).

Phenylitamsäure wird in Form ihrer *Lactonsäure*, der Phenylparaconsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ Schmp. 109^0 , erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid (I, 478) (A. 256, 63). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus der Phenylparaconsäure Salze der Phenylitamsäure, aus deren Lösung wieder Phenylparaconsäure abgeschieden wird. Die Phenylparaconsäure zerfällt beim Destilliren in CO_2 , Phenylbutyrolacton (S. 250) und Phenylisocrotonsäure (S. 274), welche weiter α -Naphtol (s. d.) bildet. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Phenylparaconsäureester entsteht Phenylitaconsäure (S. 285).

o-, *m*-, *p*-Chlorphenylparaconsäure entstehen durch Condensation der Monochlorbenzaldehyde mit bernsteinsäurem Natrium und liefern drei gechlorte Naphtole (B. 21, R. 733).

α - und β -Methylphenylparaconsäure entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure und geben Methyl- α -naphtole (A. 255, 257).

α -Phenylvalerolactoncarbonylsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Schmp. 167^0 , entsteht durch Reduction von Phenylacetbernsteinsäureester (B. 18, 791).

13. Phenylketondicarbonsäuren. Benzoylmalonsäureester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ und *o*-Nitrobenzoylmalonsäureester entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester (B. 20, R. 381). Letzterer giebt durch Reduction Chinolinderivate (B. 22, 386).

Benzoylcyanessigsäuremethylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2CH_3$ Schmp. 74^0 , entsteht aus Cyanessigsäuremethylester (I, 432) und Benzoylchlorid. Äethyl-

ester, Schmp. 41^o, aus Benzoylessigester und Chlorcyan, giebt beim Kochen mit Wasser: Cyanacetophenon (S. 256).

Benzoylisobornsteinsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, aus ω -Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (B. 18, 3324).

Phenylxolessigester $C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5$ entsteht aus Oxalester, Phenyl-essigester und Natrium (B. 20, 592); s. Phenylmalonsäure S. 267. **Phenyl-**

cyanbrenztraubenester $C_6H_5.CN.CO.CO_2C_2H_5$, aus Oxalester, Benzylcyanid und Na (A. 271, 172), s. Phenylbrenztraubensäure S. 255.

Phenylacetbornsteinsäureester $C_6H_5.CH.CO_2H$, aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (B. 17, 71).

Benzylacetbornsteinsäureester $C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$, aus Natriumacetbornsteinsäureester und Benzylchlorid (B. 11, 1058).

14. Phenyl-oxyketondicarbonsäuren. **Ketophenylparaconsäureester** $C_6H_5.CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ (B. 26, 2144).

15. Phenyltricarbonsäuren. **Phenylcarboxylbornsteinsäure, Phenyl-**
aethantricarbonsäure $C_6H_5.CH.CO_2H$, ihr Ester entsteht aus Phenylchloroessig-
ester und Natriummalonsäureester (A. 219, 31). Die Säure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Phenylbornsteinsäure (B. 23, R. 573).

Anhang. An die Phenylpolyalkohole und die Verbindungen, die als Oxydationsproducte derselben aufgefasst werden können, schliessen sich eine Anzahl von Verbindungen, die sich von den zuletzt beschriebenen Körperklassen so ableiten, dass ausser der einen aliphatischen Seitenkette noch eine zweite oder mehr Gruppen, meist Carboxylgruppen, am Benzolring stehen. Die meisten der hierher gehörigen Verbindungen sind *o*-Derivate des Benzols, *o*-Phenylenderivate, theils von der *o*-Phthalsäure ausgehend gewonnen, theils, was besonders bemerkenswerth ist, bei der Oxydation von Derivaten orthocondensirter Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphtalin, beobachtet. Es mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, von denen einige zu den früher (S. 238) abgehandelten Dicarbonsäuren, bei denen sich die eine Carboxylgruppe am Kern, die andere in der Seitenkette befindet, in genetischen Beziehungen stehen.

16. Phenylenoxydicarbonsäuren. *o*-Carbomandelsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$ zerfällt leicht in Wasser und eine Lactonecarbonsäure, die

Phthalidecarbonsäure $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH-CO_2H \\ CO > O \end{array}\right.$, Schmp. 149^o, die sich bei 180^o in Phthalid und CO_2 spaltet. Sie entsteht durch Reduction der *o*-Carbophenylglyoxylsäure (B. 18, 381).

Phthalidessigsäure $C_6H_5\left\{\begin{array}{l} CH-CH_2CO_2H \\ CO > O \end{array}\right.$, Schmp. 150^o, entsteht durch Reduction von Phthalylessigsäure (S. 286) (B. 10, 1558, 2200).

Normekoninessigsäure $(HO)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{array}{l} [1]CH-CH_2CO_2H \\ [2]CO > O \end{array}\right.$, Schmp. 228^o, entsteht durch Jodwasserstoff aus **Mekoninessigsäure** $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{array}{l} [1]CH-CH_2CO_2H \\ [2]CO > O \end{array}\right.$, dem Product der Condensation von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat (B. 19, 2295).

Dihydroisocumarincarbonsäure $C_6H_4\left\{\begin{array}{l} [1]CH_2.CHCO_2H \\ [2]CO-O \end{array}\right.$, Schmp. 153^o, ist isomer

mit Phtalidessigsäure. Sie bildet sich bei der Oxydation von Dihydro-naphtol (s. d.) mit MnO_4K (B. 26, 1841).

Phtalidpropionsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH \\ [2]CO \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} CH_2CH_2CO_2H \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \end{matrix}$, Schmp. 140° , entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure (B. 11, 1681).

o-Phenylessiglycolactonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH(CO_2H) \cdot O \\ [2]CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \end{matrix}$ + $1\frac{1}{2}H_2O$, Schmp. 85° , aus Phenylessigsäure, Brom, Phosphor und Wasser (B. 26, 223).

o-Carbohenylglycerinsäurelacton $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH(OH) \cdot CH \cdot CO_2H \\ [2]CO \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \end{matrix}$, Schmp. 202° , entsteht durch Oxydation von β -Naphtochinon mit Bleichkalklösung. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Lactonsäure unter Abspaltung von Wasser in o-Carbon-a-oxyzimmtsäurelacton über (B. 27, 198).

17. Ketodicarbonsäuren. **o-Carbohenylglyoxylsäure, Phtalonsäure** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \cdot CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$, Schmp. $138-140^\circ$, entsteht durch Oxydation von o-Hydrindencarbonsäure (s. d.), Naphtalin, α -Naphtol, β -Naphtol und des Oxychinons von β -Phenylnaphtalin mit MnO_4K (A. 240, 142). Giebt durch Reduction o-Carbomandelsäure (S. 259).

Trichloracetylbenzoesäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]COCCl_3 \\ [2]CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 144° , und **Tribromacetylbenzoesäure**, Schmp. 160° , entstehen durch Einwirkung von Chlor und von Brom in Eisessig auf Phtalyllessigsäure (B. 10, 1556).

o-Carbohenzoylessigsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$ schmilzt bei 90° unter Zerfall in CO_2 und Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232), entsteht aus Phtalyllessigsäure beim Auflösen in überschüssiger kalter Natronlauge und Fällen mit Säuren (B. 10, 1553). **Cyanacetophenon-o-carbonsäure**, Schmp. 136° (B. 26, R. 371).

Benzoylcyaneessigester-o-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CO_2C_6H_5 \\ CN \end{matrix}$, Schmp. 121° , aus Phtalylcyaneessigester mit Soda (B. 26, R. 370).

o-Carbohenzoylpropionsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 137° . Das

dieser Säure entsprechende **Doppellacton** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ [2]CO \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} >O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \\ >O \end{matrix}$ entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (B. 11, 1680; 18, 3119).

18. Tri- und Tetracarbonsäuren. **Benzylmalon-o-carbonsäure, o-Carbobenzylmalonsäure** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2CH(CO_2H)_2 \\ [2]CO_2H \end{matrix}$ zerfällt bei 190° in Hydrozimmit-o-carbonsäure und CO_2 . Ihr Diaethylester entsteht durch Reduction von Phtalylmalonsäureester (A. 242, 37).

o-, m-, p-Xylylendimalonsäuretetraethylester $C_6H_4[CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ durch Reduction der drei entsprechenden Xylylendichlordimalonsäureester $C_6H_4[CH_2CCl(CO_2C_2H_5)_2]_2$, der Producte der Einwirkung von Natriumchlor-malonsäureester auf die ω -Xylylendibromide (B. 21, 31). Die Xylylendimalonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Phenyldipropionsäuren und $2CO_2$.

19. Oxytri- und -pentacarbonsäuren. **Phtalyl-diessigsäure** $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH_2CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 158° , aus Phtalyl-dimalonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH(CO_2H)_2 \\ [2]CO_2H \end{matrix}$ (A. 242, 80).

20. Ketotricarbonsäuren. **2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure** $(CO_2H)_2[2,6]$ $C_6H_3CO \cdot CO_2H$, Schmp. 238° , entsteht durch Oxydation von Naphtalsäure-

(s. d.) mit MnO_4K (B. 26, 1798). Siehe 2-Methylisophtalsäure (S. 236) und 2-Benzaldehyd-1,3-dicarbonssäure oder 2-Aldehydoisophtalsäure (S. 239).

Iregenondi- und -tricarbonssäure $CH_3[4]C_6H_3 \begin{matrix} [1]C(CH_3)_2CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$ und $CO_2H[4]C_6H_3 \begin{matrix} [1]C(CH_3)_2CO_2H \\ [2]CO_2H \end{matrix}$ (B. 26, 2684).

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte, kohlenstoffhaltige Seitenketten. An sie schliessen sich die Verbindungen mit *ungesättigten Seitenketten*, z. B.:

Phenylaethylen, Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ Phenylacetylen . . $C_6H_5C:CH$
 Zimmtalkohol, Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$ —
 Zimmtaldehyd . . . $C_6H_5.CH:CH.CHO$ —
 Zimmtsäure . . . $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$ Phenylpropionsäure $C_6H_5C:C.CO_2H$.

Sie lassen sich auf ähnliche Weise, wie die ungesättigten aliphatischen Substanzen, durch zahlreiche Additionsreactionen in Grenzverbindungen überführen, wie in den vorausgehenden Abschnitten häufig zu erwähnen war.

Ia. Olefinbenzole.

Styrol, *Phenylaethylen*, *Vinylbenzol* $C_6H_5.CH:CH_2$, Sdep. 144^o, findet sich im Storax (1—5 pct.), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht: 1) aus Phenylacetylen mittelst Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Methylalkohol, wobei nur 2 H-Atome addirt werden (B. 22, 1184), 2) aus Zimmtsäure durch Erhitzen mit Kalk (B. 23, 3269) oder mit Wasser auf 200^o, 3) aus Bromäthylbenzol durch Einwirkung von alkoholischem Kali, 4) durch Condensation von Acetylen C_2H_2 beim Erhitzen, 5) aus Vinylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. 235, 331). 6) Am besten gewinnt man es aus β -Bromhydrozimmtsäure (S. 250), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol, CO_2 und HBr zerfällt (B. 15, 1983). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Das reine Styrol ist optisch inactiv; sp. Gew. 0,925 bei 0^o.

Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$; mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure: α -Halogenaethylbenzole (B. 26, 1709), mit Chlor und Brom: α, β -Dihalogenaethylbenzole (S. 242); mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure. Mit Xylol und Schwefelsäure bildet Styrol β -Phenyl- α -tolylpropan, mit Phenol: Oxydiphenylaethan (B. 24, 3889).

A. In der Seitenkette substituirte Styrole: Die im Vinylrest substituirten Styrolabkömmlinge werden in unmittelbarem Anschluss an das Styrol selbst abgehandelt.

Durch Ersatz von Vinylwasserstoff entstehen zwei Reihen von monosubstituirten Styrolen, die man als α - und als ω -Substitutionsproducte unterscheidet:

α -Bromstyrol $C_6H_5CBr:CH_2$ ω -Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$.

Die α -Halogenstyrole entstehen aus Styrolechlorid und Styrolbromid (S. 242) beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkohol. Kali. Sie riechen stechend, zu Thränen reizend. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° , oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon (B. 14, 323). Das α -Chlorstyrol wurde auch aus Acetophenonchlorid (S. 178) mit alkohol. Kali erhalten:

α -Chlorstyrol, Sdep. 190° . α -Bromstyrol, Sdep. $150-160^{\circ}$ (75 mm).

Die ω -Halogenstyrole werden neben Phenyläthylaldehyd (S. 173) beim Erhitzen von β -Phenyl- α -halogenmilchsäuren (S. 251) erhalten. ω -Chlorstyrol entsteht auch aus ω -Dichloräthylbenzol mit alkoholischem Kali, ω -Bromstyrol auch aus Zimmtsäuredibromid (S. 251) beim Kochen mit Wasser. Mit Wasser erhitzt bilden sie Phenyläthylaldehyd. Die ω -Halogenstyrole sind hyacinthartig riechende Oele. Siehe auch Phenylacetylen (S. 263) und Phenylpropionsäure (S. 280).

Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$, Sdep. 221° (B. 10, 533). Dibromstyrol, Sdep. 253° (B. 17, R. 22). Dijodstyrol, *Phenylacetylendijodid*, Schmp. 76° , aus Phenylacetylen und Jod (B. 26, R. 18). Trijodstyrol, *Phenyltrijodaethylen* $C_6H_5.CJ:CJ_2$, Schmp. 108° , aus Phenyljodacetylen und Jod in CS_2 (B. 26, R. 19).

ω -Nitrostyrol, *Phenylnitroäthylen* $C_6H_5.CH:CHNO_2$, Schmp. 58° , entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan $CH_3(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 190° (B. 17, R. 527), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (B. 17, 413), durch Einwirkung von NO_2 auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitrit $C_6H_5.C_2H_2(NO_2)_2.CO_2H$ zersetzt wird (B. 18, 2438). Es besitzt einen eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und bildet gelbe Nadeln. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten. *Phenylnitropropylen* $C_6H_5.CH:C(NO_2)CH_3$, Schmp. 63° , aus Phenylmethacrylsäure (S. 274) mit N_2O_3 (B. 24, 2773).

Phenylvinylamin, ω -Amidostyrol $C_6H_5.CH:CHNH_2$, sehr unbeständig, entsteht aus α -Amidozimmtsäure (S. 272) beim Erhitzen (B. 17, 1622) und aus ω -Nitrostyrol (B. 26, R. 677).

B. In dem Benzolrest substituirte Styrole: Aus den Nitrophenylbrommilchsäuren (S. 251) entstehen durch Sodalösung in der Kälte, oder aus den β -Lactonen der Phenylbrommilchsäuren durch Kochen mit Wasser die drei Nitrostyrole (B. 16, 2213; 17, 595).

o-, m-, p-Nitrostyrol $NO_2.C_6H_4CH:CH_2$, Schmp. $+13^{\circ}$, -5° , $+29^{\circ}$. o-Amidostyrol, ölförmig, sehr unbeständig. m-Amidostyrol, Sdep. $112-115^{\circ}$ (12 mm), bildet ein sich leicht polymerisirendes Oel. m-Azostyrol, Schmp. 38° (B. 26, R. 677). p-Amidostyrol, Schmp. 81° , entsteht aus p-Amidozimmtsäure beim Erhitzen und neben p-Amidozimmtsäure bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäureester (B. 15, 1984).

C. Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Styrole: Aus o- und p-Nitroacetophenon entstehen mit PCl_5 das flüssige o- und das bei 63° schmelzende p-Nitro- α -chlorstyrol $NO_2.C_6H_4CCl:CH_2$ (A. 221, 329). o-Nitro- ω -chlorstyrol $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$, Schmp. 58° , entsteht aus o-Nitrozimmtsäure und unterchloriger Säure (B. 17, 1070). o-Amidochlorstyrol, Schmp. 56° , giebt mit Natriumalkoholat auf 170° erhitzt Indol, s. auch o-Oxy- ω -chlorstyrol (S. 263). p- ω -Dinitrostyrol, Schmp. 199° (B. 17, R. 528).

Von den Homologen des Styrols seien erwähnt: m- und p-Methylstyrol $CH_3.C_6H_4CH:CH_2$, Sdep. 164° und $170-175^{\circ}$ (B. 24, 1332).

Allylbenzol $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, Sdep. 174° , entsteht aus Styron durch Reduction mit HJ-Säure (B. **11**, 670). **Isoallylbenzol**, *Propenylbenzol* $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$, Sdep. 155° , aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub (A. **172**, 132).

Ib. Acetylenbenzole. Phenylacetylen, *Acetenylbenzol* $C_6H_5.C:CH$, Sdep. 139° , entsteht 1) aus α -Bromstyrol und 2) aus Acetophenonchlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° , 3) aus Phenylpropionsäure (S. 280) beim Erhitzen mit Wasser auf 120° oder beim Destilliren des Baryumsalzes.

Phenylacetylen ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet, ähnlich dem Acetylen, mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorförlösung: **Phenylacetylen Silber** $C_6H_5.CH:CAg$, weiss (B. **25**, 1096), **Phenylacetylen Kupfer** $(C_6H_5.C:C)Cu$, hellgelb. Das **Phenylacetylen Natrium** $C_6H_5.C:CNa$ entflammt an der Luft und bildet mit CO_2 : Phenylpropionsäure (S. 280). Mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt geht das Phenylacetylen in Acetophenon, durch Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub in Styrol (B. **22**, 1184) über.

Phenyljodaacetylen $C_6H_5.C:J$, Sdep. 136° (22 mm) (B. **26**, R. 20).

o- und *p*-Nitrophenylacetylen $NO_2.C_6H_4.C:CH$, Schmp. 81° und 152° , entstehen aus *o*- und *p*-Nitrophenylpropionsäure beim Kochen mit Wasser. *o*-Amidophenylacetylen $NH_2.C_6H_4.C:CH$ bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel. Es entsteht aus *o*-Amidophenylpropionsäure und durch Reduction von *o*-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge.

Phenylmethylacetylen, *Phenylallylen* $C_6H_5.C:C.CH_3$, Sdep. 185° , entsteht aus Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge (B. **21**, 276). **Phenyläthylacetylen**, Sdep. 201° , aus Phenylacetylen Natrium und Jodaethyl, sowie aus Phenyljodaacetylen und Zinkäethyl.

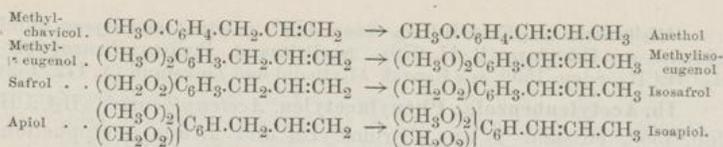
Ic. Diolefinbenzole. *p*-Divinylbenzol $C_6H_4(CH:CH_2)_2$, flüssig, riecht ähnlich wie Petroleum. Es entsteht aus *p*-Di- α -bromäethylbenzol durch Erhitzen mit Chinolin (B. **27**, 2528).

IIa. Olefinphenole.

Verschiedene Vertreter dieser Körperklasse kommen im Pflanzenreich vor: Chavicol, Chavibetol, Estragol, Anethol, Eugenol, Safrol, Asaron, Apiol u. a. m., sämmtlich phenolartige Abkömmlinge des *Allyl*- und des *Isoallyl*- oder *Propenylbenzols*. *Allyl*haltige Fettkörper, die sich im Pflanzenreich finden, lernten wir früher im Senföhl (I, 417) und im Knoblauchöhl (I, 149) kennen.

A. Olefinmonoxybenzole. *m*-Vinylphenol $CH_2:CH.C_6H_4.OH$, Sdep. 115° (16 mm), entsteht aus *m*-Amidostyrol (S. 262). *o*- und *p*-Vinylanisol $CH_2:CH.C_6H_4.OCH_3$, Sdep. 198° und 204° , sind aus den entsprechenden Methoxyzimmtsäuren erhalten worden (B. **11**, 515). *o*-Oxy- ω -chlorstyrol $HO[2]C_6H_4.CH:CHCl$, Schmp. 54° , aus *o*-Amido- ω -chlorstyrol, giebt mit Kalilauge: Cumaron (s. d.). *o*-Thio- ω -chlorstyrol $HS.C_6H_4.CH:CHCl$ s. Benzothiophen.

Allyl- und Propenylphenole. Als gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörigen Allylphenole ist die Umlagerung hervorzuheben, die sie durch heisse alkoholische Kalilauge in die isomeren Propenylverbindungen erfahren:



Die Propenyl-derivate unterscheiden sich von den Allyl-derivaten durch höhere spezifische Gewichte, höhere Schmelzpunkte und stärkere Lichtbrechung (B. 22, 2747; 23, 862). Mit salpetriger Säure in Eisessig behandelt, gehen die Propenylverbindungen in *Diisonitrososuperoxyde*, Abkömmlinge von α -Diketonen, über (s. Anethol). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern die Allyl- und Propenylphenole: *Phenolglycole* (S. 242) und *Phenolglyoxylsäuren* (S. 254).

Chavicol, *p-Allylphenol* $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ [4] $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, Sdep. 237⁰, findet sich im ätherischen Betelöl aus den Blättern von *Charica Betle*. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blau gefärbt. Methyl- und Aethylchavicol siedeten bei 226⁰ und 232⁰ (B. 23, 862). Isomer mit Methylchavicol ist das im Estragonöl vorkommende (B. 27, R. 46) Estragol, Sdep. 215⁰; beide Körper gehen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über. Die Ursache dieser Isomerie ist noch nicht aufgeklärt.

p-Anol, *p-Propenylphenol* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$ [4] $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, Schmp. 92⁰, wird aus Anethol durch Erhitzen mit Aetzalkali erhalten (A. Suppl. 8, 88).

Anethol, *p-Propenylanisol* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}$ [4] $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, Schmp. 21⁰, Sdep. 232, findet sich im Anisöl, aus dem Samen von *Pimpinella Anisum*, im Sternanisöl, aus dem Samen von *Illicium anisatum*, im Fenchelöl, aus den Früchten von *Anethum Foeniculum* und im Estragonöl. Es entsteht auch aus Estragol und Methylchavicol (s. o.). Synthetisch wurde das Anethol aus β -*p*-Methoxyphenylcrotonsäure erhalten und dadurch seine Constitution als *p*-Propenylanisol bewiesen (B. 10, 1604). Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in Anissäure (S. 218) und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure in Anisaldehyd (S. 211), mit Kaliumpermanganat in Methoxyphenylglyoxylsäure (S. 251) über. Siehe auch Diisonitrosoanetholhyperoxyd S. 214.

B. Olefindioxybenzole. Fast ausschliesslich sind Olefin-3,4-dioxybenzole bekannt, meist in Form ihrer Aether in Pflanzen vorkommend oder aus Pflanzensäuren durch Spaltung erhalten.

Hesperetol, *Vinyl-3,4-guajacol* HO [3] $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, Schmp. 57⁰, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasäurem Calcium (S. 278, 279) (B. 14, 967).

Allyl-3,4-brenzeatechin ist in freiem Zustande noch nicht bekannt, allein seine drei Methyläther und sein Methylenäther sind in ätherischen Oelen gefunden worden.

Eugenol, *Allyl-4,3-guajacol*, *Eugensäure*, *Nelkensäure* HO [4] $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, ein aromatisch riechendes, bei 247⁰ siedendes Oel, das durch Eisenchlorid blau gefärbt wird. Es findet sich im Nelkenöl von *Eugenia caryophyllata*, im Pimentöl von *Eugenia pimenta* u. a. m. Eugenol entsteht aus Coniferylalkohol (S. 267) mit Natriumamalgam (B. 9, 418). Durch Chamäleon wird es zu Vanillin und Vanillinsäure oxydirt, beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Essigsäure und Protocatechusäure (S. 220). Abkömmlinge des Eugenols s. B. 27, 2455; 28, 2082.

Chavibetol, *Betelphenol*, *Allyl-3,4-guajacol* $\begin{matrix} \text{HO}^{[3]} \\ \text{CH}_2\text{O}^{[4]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, Sdep. 254° (760 mm), 131° (12 mm), findet sich im ätherischen Oel der Blätter von *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2] 39, 349; B. 23, 862).

Eugenolmethyläther, *Allyl-3,4-veratrol* $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, Sdep. 244°, findet sich im Paracotoöl (A. 271, 304), im ätherischen Oel von *Asarum europaeum* (B. 21, 1060) und im *Bayeöl*. Mit Chromsäure oxydirt geht es in Dimethylätherprotocatechusäure (S. 221), mit alkoholischem Kali erhitzt in Isoeugenolmethyläther über. Es entsteht aus Eugenolnatrium und aus Chavibetolkalium mit Jodmethyl (J. pr. Ch. [2] 39, 353).

Safrol, **Shikimol**, *Allyl-3,4-brenzcatechinmethyläther* $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O}^{[3]} \\ \text{O}^{[4]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$, Schmp. 8°, Sdep. 232°, findet sich in den Oelen von *Sassafras officinalis* und *Illicium religiosum* oder *Shikimino-Ki*. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Methylen-p,m-dioxybenzylglycol (S. 242), Homopiperonylsäure (S. 223) und Piperonylcarbonsäure (S. 254) über, die weiter zu Piperonal und Piperonylsäure (S. 221) oxydirt werden (B. 24, 3488; 28, 2088).

Propenyl-3,4-brenzcatechin, isomer mit Allyl-3,4-brenzcatechin, ist in freiem Zustand ebenfalls nicht bekannt. Von ihm leiten sich die mit den vorher beschriebenen Allylbrenzcatechinäthern isomeren Propenylbrenzcatechinäther: Isoeugenol, Isoeugenolmethyläther und Isosafrol ab.

Isoeugenol $\begin{matrix} \text{HO}^{[4]} \\ \text{CH}_3\text{O}^{[3]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, Sdep. 260°, entsteht aus Homoferulasäure (S. 279) durch Destillation mit Kalk und durch Erhitzen von Eugenol mit Kali (B. 27, 2580).

Isoeugenolmethyläther, *Propenyl-3,4-veratrol*, Sdep. 263°, entsteht aus Eugenolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (B. 23, 1165). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht er in Veratroylcarbonsäure (S. 254) und Veratrumsäure über (B. 24, 2877), bei vorsichtiger Oxydation in ein bei 88° schmelzendes Glycol (S. 242).

Isosafrol $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O}^{[3]} \\ \text{O}^{[4]} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, Sdep. 249°, entsteht beim Erwärmen von Safrol mit alkoholischer Kalilauge, oder mit trockenem Natriumaethylat. Mit MnO_4K wird es zu einem bei 101° schmelzenden Glycol (S. 242) und zu Piperonylcarbonsäure oxydirt (S. 254). Mit Chromsäure giebt Isosafrol Piperonal, künstliches Heliotropin (S. 212). Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in Dihydrosafrol und m-Propylphenol über (B. 23, 1160).

C. Olefintrioxybenzole. Asaron, *Propenyl-2,4,5(?)-trimethoxybenzol* $(\text{CH}_3\text{O})_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$, Schmp. 67°, Sdep. 296°, scheidet sich aus dem ätherischen Oele der Wurzel von *Asarum europaeum* ab, in dem es neben Terpenen und Eugenol enthalten ist. Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es einen Trimethoxybenzaldehyd und eine Trimethoxybenzoësäure (S. 224), welche mit Kalk destillirt in CO_2 und Trimethoxyhydrochinon (S. 154) zerfällt (B. 23, 2294).

Myristicin, *Butenyl-3,4,5-trioxybenzoldimethylmethyläther* $\begin{matrix} (\text{CH}_3\text{O})_2 \\ (\text{CH}_3\text{O}) \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_7$, Schmp. 30°, entsteht aus den hochsiedenden Antheilen des *Muskatnuss-* und *Macisöls* durch Behandlung mit Natrium. Durch Oxydation geht es in Aether eines Trioxybenzaldehyds und einer Trioxybenzoësäure über (B. 24, 3818).

D. Olefintetraoxybenzole. ApioI, *Allylapionoldimethylmethyläther* $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2).\text{C}_6\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$, Schmp. 30°, Sdep. 294°, findet

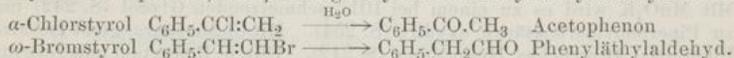
sich im *Petersiliensamen* und riecht schwach nach Petersilie. Durch Oxydation mit MnO_4K bildet es Aether eines Tetraoxybenzaldehydes und einer Tetraoxybenzoesäure. Siehe auch *Apionol* S. 154. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in das isomere Propenylderivat, das *Isapiol*, Schmp. 56° , Sdep. 304° , umgewandelt (B. **25**, R. 908).

IIb. Acetylenphenetol $CH:C_6H_4OC_2H_5$ (A. **269**, 13).

III. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten.

Die Chemie der Phenylolefinalkohole, Phenylolefinaldehyde und Phenylolefinketone ist noch wenig entwickelt. Im unmittelbaren Anschluss an die wichtigsten Vertreter dieser Körperklassen werden die phenolartigen Abkömmlinge derselben abgehandelt. Eine Abtrennung der Oxyphenylolefinalkohole und ihrer Oxydationsproducte, wie sie für die Oxyphenolparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte zweckmässig erschien, ist zur Zeit noch nicht nöthig. Ebenso ist eine ins Einzelne gehende Gliederung des Stoffes in Polyalkohole und ihre Oxydationsproducte, wie sie bei den einkernigen Benzolderivaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten durchgeführt wurde, für die einkernigen Benzoderivate mit ungesättigten sauerstoffhaltigen Seitenketten noch nicht angängig, weil zur Zeit für viele theoretisch ableitbare Klassen von Verbindungen noch keine Vertreter dargestellt wurden. Die hierher gehörigen Körper werden daher an geeigneter Stelle den einfachen Phenylolefinalkoholen und ihren Oxydationsproducten angereicht.

Ia. Phenylolefinalkohole. Die beiden theoretisch denkbaren Phenylvinylalkohole sind nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Die α -Halogenstyrole gehen beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Acetophenon, die β -Halogenstyrole in Phenyläthylaldehyd über:



Phenylvinyläthyläther $C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$, Sdep. 217° , aus ω -Chlorstyrol (S. 262) mit Natriumaethylat (B. **14**, 1868).

Styron, Zimmtalkohol, β -Phenylallylalkohol $C_6H_5.CH:CH.CH_2OH$, Schmp. 33° , Sdep. 250° , findet sich in Form seines Zimmtsäureesters im flüssigen *Storax*, dem Saft des im südwestlichen Kleinasien vorkommenden Baumes *Liquidambar orientalis*. Durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd, Zimmtsäure und Benzoesäure über; s. auch Stycerin S. 242. Styrylamin $C_6H_5.CH:CH.CH_2NH_2$, Sdep. 236° (B. **26**, 1858).

Ib. Oxyphenylolefinalkohole. Oxyphenylvinylalkohole sind nicht bekannt, wohl aber kennt man das innere Anhydrid, den cyclischen Aether des o -Oxyphenylvinylalkohols, das *Cumaron* C_8H_8 $\begin{matrix} (CH_2CH) \\ | \\ O \end{matrix}$, das später bei den heterocyclischen Verbindungen besprochen wird.

Glyco- o -cumaralkohol $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CH_2OH$, Schmp. 115° , aus Glyco- o -cumaraldehyd (S. 267).

Sec. Methyl- o -cumaralkohol $HO.C_6H_4CH:CH.CH(OH)CH_3$, Schmp. 47° , s. Methyl- o -cumarketon S. 268).

Coniferylalkohol, m-Methoxy-p-oxystyron $\text{HO}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$,
 $\text{CH}_3\text{O}[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 73°, entsteht aus Coniferin (s. d.), das mit Emulsin in Glycose
 und Coniferylalkohol zerfällt. Es liefert bei der Oxydation Vanillin (S. 212),
 bei der Reduction Eugenol (S. 264).

Cubebia $\text{CH}_3\text{C}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$, Schmp. 125°, findet sich in den
 Cubeben, den Früchten von *Piper cubeba*.

2a. Phenylolefinaldehyde. Zimmtaldehyd, β -Phenylacrolein
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$, Sdep. 247°, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls
 von *Persea Cinnamomum* und des Cassiaöls von *Persea Cassia*, denen
 man ihn mit saurem schwefligsaurem Natrium entzieht, wobei zunächst
 die Doppelverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K}$ und mit einem zweiten
 Molekül Monokaliumsulfid das schwer lösliche sulfozimmtaldehydschweflig-
 saure Kalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSO}_3\text{K} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht (B. 24,
 1805). Der Aldehyd bildet sich durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch
 trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und
 Ameisensäure, durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge (B. 17,
 2117) oder Natriumaethylat (B. 20, 657) auf ein Gemenge von Benzaldehyd
 und Acetaldehyd.

Das Zimmtaldehyd ist ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf
 flüchtiges Oel. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure. Er addirt
 leicht Chlor und Brom, die Dihalogenadditionsproducte gehen leicht in
 α -Monochlor- und α -Monobromzimmtaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CX}:\text{CHO}$, Schmp. 35°
 und 72°, über (B. 24, 246).

α - und β -Trithiozimmtaldehyd, Schmp. 167° und 213° (B. 24, 1452).

Hydrocinnamid $\text{N}_2(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Schmp. 106°. **Zimmtaldehyd-
 phenylhydrazon**, Schmp. 168°. **Synoxim**, Schmp. 138,5°. **Antioxim**, Schmp.
 64°, geht mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung in das Synoxim über (B. 27,
 3428). Letzteres giebt mit P_2O_5 erhitzt Isochinolin (s. d.) (B. 27, 2795).

Mit Blausäure verbindet sich Zimmtaldehyd zu einem Cyanhydrin,
 das beim Verseifen mit Salzsäure β -Benzoylpropionsäure (S. 256) giebt.

Nitrozimmtaldehyde entstehen aus den Nitrophenylmilchsäurealdehyden
 (S. 242). o -, m -, p -Nitrozimmtaldehyd schmelzen bei 127°, 116°, 141°
 (B. 18, 2335).

α -Methylzimmtaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ (B. 19, 526, 1248).

2b. Oxyphenylolefinaldehyde. o-Cumaraldehyd $\text{HO}[\text{2}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$,
 Schmp. 133°, entsteht mit Emulsin aus Glyco-o-cumaraldehyd $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$,
 Schmp. 199°, dem Condensationsproduct von Helicin (s. d.) und Acetaldehyd (B. 20, 1931).
 Er findet sich als Methyläther im Cassiaöl (B. 28, R. 386). m - und p -Acrylaldehydphenoxylessigsäure
 $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$ (B. 19, 3049).

Piperonylacrolein $(\text{CH}_2\text{O})_3[\text{3,4}]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$, Schmp. 70°, aus Pi-
 peronal, Acetaldehyd und Natronlauge (B. 27, 2958); s. Piperinsäure.

3. Phenylidiolefinaldehyde. o-Nitrocinnamylacrolein $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$,
 Schmp. 153° (B. 17, 2026).

4a. Phenylolefinketone. Phenylolefinketone werden leicht
 aus den entsprechenden Aldehyden und Methylketonen mit Natron-
 lauge gewonnen.

Benzalaceton, Benzylidenaceton, Cinnamylmethylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CO} \cdot \text{CH}_3$,
 Schmp. 41°, Sdep. 262°, entsteht durch Destillation

von zimmt- und essigsauerm Kalk und durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (A. 223, 139).

In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe. Sein Phenylhydrazon, Schmp. 156^o, lagert sich leicht in 1,6-Diphenyl-3-methylpyrazolin und 1,5-Diphenyl-3-pyrazol (s. d.) um (B. 20, 1099). Oxim, Schmp. 115^o (B. 20, 923). Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natrium wird Benzalacetone unter Abspaltung von Chloroform zu Zimmtsäure oxydirt. Beim Nitriren liefert Benzalacetone o- und p-Nitrobenzalacetone. Mit Natriummalonsäureester condensirt sich Benzalacetone zu Phenylidihydroresorcyssäureester (B. 27, 2054, 2129).

o- und p-Nitrobenzalacetone, Schmp. 60^o und 110^o (S. 243). Das o-Nitrobenzalacetone geht leicht in Indigo (s. d.) über. Durch Reduction bildet es unter Wasserabspaltung α -Methylchinolin (s. d.).

Cuminolacetone (A. 223, 147). Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$, Sdep. 236^o, aus Allylbenzoylessigsäure (B. 16, 2132).

4b. Oxyphenylolefinketone. o-Oxybenzalacetone, *Methyl-o-cumar-
ketone* $HO.C_6H_4.CH:CH.COCH_3$, Schmp. 139^o, aus Salicylaldehyd und mit Emulsin aus Glucomethyl-o-cumar-
ketone $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.COCH_3$, Schmp. 192^o, dem Product der Condensation von Helicin (s. d.) mit Aceton (B. 24, 3180). o-, m-, p-Phenoxyessigsäureacrylmethylketone, Schmp. 108^o, 122^o und 177^o (B. 19, 3056).

5. Phenylidolefinketone. Methylcinnamensäureketone $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, Schmp. 68^o (B. 18, 2321). Benzalmesityloxyd $C_6H_5.CH:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$, Sdep. 178^o (14 mm) (B. 14, 351). Piperonylacetone $(CH_2O)_2C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$, Schmp. 89^o (B. 28, 1193).

6. Phenylolefincarbonsäuren.

Man hat zwei Klassen von Phenylolefinmonocarbonsäuren zu unterscheiden. Die einen leiten sich von einer gesättigten Säure dadurch ab, dass Wasserstoff, der am Benzolrest steht, durch eine ungesättigte Seitenkette ersetzt ist, wie in der Vinylbenzoesäure. Die anderen sind phenylirte Olefinmonocarbonsäuren.

A. Phenylolefincarbonsäuren, deren CO_2H am Kern steht:

o-Vinylbenzoesäure $CH_2:CH[C_6H_4]CO_2H$. Im Vinylrest und im Benzolrest gechlorte o-Vinylbenzoesäuren wurden aus gechlorten Hydrinden- und Naphtochinon-derivaten durch Aufspaltung erhalten (B. 27, 2761; A. 275, 347). m-Vinylbenzoesäure, Schmp. 95^o, aus m-Amidostyrol (B. 26, R. 677). o-, m- und p-Propenylbenzoesäure $CH_2:C(CH_3).C_6H_4CO_2H$ schmelzen bei 60^o, 99^o und 161^o (A. 219, 270; 248, 64; 275, 160). o-Vinylphenyllessigsäure $CH_2:CH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Im Vinylrest gechlorte Abkömmlinge dieser Säure wurden durch Aufspaltung gechlorter Ketohydronaphtaline erhalten (B. 21, 3555).

B. Phenylolefincarbonsäuren, deren CO_2H in der ungesättigten aliphatischen Seitenkette steht. Die eigentlichen Phenylolefinmonocarbonsäuren lassen sich durch Oxydation entsprechender Alkohole und Aldehyde, sowie auf ähnliche Weise aus den Phenylparaffinmonocarbonsäuren gewinnen, wie die Olefincarbonsäuren aus den Paraffinmonocarbonsäuren oder Fettsäuren (I, 273). Weit wichtiger aber ist eine kernsynthetische Methode geworden,

die in der Einwirkung des Natriumsalzes und des Anhydrides einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd besteht: die Perkin'sche Reaction.

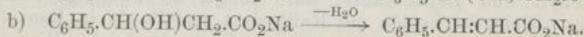
Geschichte. Bereits im Jahre 1856 hatte Bertagnini gefunden, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid: Zimmtsäure entsteht, 1835 erhielt W. H. Perkin sen. das Cumarin, das Lacton der *o*-Oxyzimmtsäure (S. 277), synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 1875 gab W. H. Perkin dieser Reaction eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess. In dieser Form erwies sich die Perkin'sche Reaction ausserordentlich verallgemeinerungsfähig. An dem Ausbau der Perkin'schen Reaction, einer der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden, theilten sich in der Folge zahlreiche Chemiker.

Der Verlauf der Reaction wurde durch Versuche von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Oglialoro, vor allem aber aber durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum aufgeklärt (A. 215, 97, 116; 227, 48):

1) Bei der Condensation aromatischer Aldehyde und Fettsäuren vereinigt sich das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff der Aldehydgruppe.

2) Die Reaction findet statt zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Fettsäure, das Anhydrid der Fettsäure wirkt wasserentziehend.

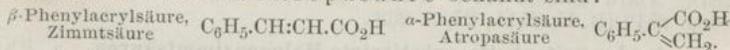
3) Die Condensation verläuft in zwei Phasen: a) Addition von Aldehyd und Natriumsalz, nach Art der Aldolbildung, zu dem Natriumsalz einer β -Oxysäure; b) Abspaltung von Wasser aus der β -Oxysäure, wodurch die Olefincarbonsäure entsteht. In manchen Fällen hat sich die Reaction in der ersten Phase festhalten lassen:



Eine zweite Methode, Phenylolefincarbonsäuren kernsynthetisch zu bereiten, besteht in der Condensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittelst Natriumaethylat oder metallischem Natrium (Claissen, B. 23, 976):



Phenylacrylsäuren. Der Structurtheorie nach sind zwei Isomere, die α - und die β -Phenylacrylsäure möglich, die auch in der Zimmtsäure und der Atropasäure bekannt sind:



Nach den bei den Alkylacrylsäuren gemachten Erfahrungen konnte man auch bei der Zimmtsäure noch die Existenz einer labilen Modification erwarten. In der That sind aber nicht weniger als drei labile Modificationen der gewöhnlichen Zimmtsäure (S. 271) aufgefunden worden: zwei davon in den Nebenalkaloiden der Cocaïnfabrikation: die natürliche Isozimmtsäure und die Allozimmtsäure (Liebermann), und die dritte: die künstliche Isozimmt-

säure (Erlenmeyer sen., A. 287, 1) durch Reduction einer alkoholischen Lösung der labilen α -Bromzimmtsäuren (der β -Bromzimmtsäure Glaser's) mit Zinkstaub.

Zimmtsäure, β -Phenylacrylsäure, *Acidum cinnamylicum* $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$, Schmp. 133° , Sdep. 300° , findet sich im Peru- und Tolubalsam, im Storax (s. Styron S. 266), in einigen Benzoëharzen und neben α - und β -Truxillsäure, natürlicher Isozimmtsäure, Allozimmtsäure in den Spaltsäuren der Nebenalkaloide des Cocaïns.

Bildungsweisen. Sie entsteht 1) durch Oxydation ihres Alkohols und ihres Aldehydes, 2) durch Reduction der Phenylpropionsäure mit Zinkstaub und Eisessig (B. 22, 1181), 3) kernsynthetisch aus Benzaldehyd: a) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, b) mit Essigester und Natriumaethylat (s. o.), 4) aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Natriumacetat, eine Reaction, die zur technischen Bereitung der Zimmtsäure dient (B. 15, 969), 5) durch Erhitzen von Benzalmalonsäure (S. 284), 6) ihr Phenylester durch Erhitzen von Fumarsäurephenylester (S. 135).

Eigenschaften und Verhalten. Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von 17° , leicht in heissem Wasser. Man reinigt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck oder durch Krystallisation aus Petroleumbenzin (A. 188, 194). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung zimmtsaurer Salze einen gelben Niederschlag.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure, mit MnO_4K in Phenylglycerinsäure (S. 250) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Als ungesättigte Säure addirt sie leicht Wasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und unterchlorige Säure unter Bildung von Hydrozimmtsäure (S. 187), β -Brom-, β -Jodhydrozimmtsäure (S. 250), α, β -Dichlor-, α, β -Dibrompropionsäure oder Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und Phenyl- α -chlormilchsäure (S. 251).

Abkömmlinge der Zimmtsäure. Methylester Schmp. 33° , Sdep. 263° . Aethylester Sdep. 271° . Phenylester Schmp. 72° , Sdep. 206° (15 mm), s. Zimmtsäure. Brenzcatechinester Schmp. 129° (B. 11, 1220; 18, 1945; 25, 3533). Styrylester, *Styracin*, Schmp. 14° . Chlorid Schmp. 35° , Sdep. 154° (25 mm). Anhydrid Schmp. 130° (B. 27, 284). Amid Schmp. 141° . Anilid Schmp. 151° . Nitril Schmp. 11° , Sdep. 254° (B. 15, 2544; 27, R. 262).

In der Seitenkette substituirte Halogenzimmtsäuren. a. Phenylmonohalogenacrylsäuren. Während die Structurtheorie zwei isomere Phenylmonochloracrylsäuren voraussehen lässt, sind thatsächlich von jeder dieser Structurisomeren zwei Modificationen bekannt. Man pflegt dieselben als α - und β -Chlorzimmtsäure und Allo- α - und Allo- β -chlorzimmtsäure zu unterscheiden (B. 22, R. 741; A. 287, 1).

α -Chlorzimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$, Schmp. 137° , entsteht 1) aus Phenyl- α, β -dichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, 2) aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, 3) aus Phenyl- α -chlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 4) aus dem

Aldeh
stehzimmt
Phenylzimm
nyl- α ,
Erhit
alkoh
neben
der R
wandezimmt
Brom
in die
ReducHalog
Schmp
100⁰N
A
KSystem
Neigu
Isozim
die dewande
bei 85
künstlsäuren
wöhnl
aus B
bromz
in alk
erhalte
behand
Brom
Additi
(S. 251)
gewöhlicht a
über.
wesent

Aldehyd mit CrO_3 (B. 24, 249). Allo- α -chlorzimmtsäure, Schmp. 111° , entsteht neben der α -Chlorzimmtsäure nach Bildungsweise 1).

β -Chlorzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CCl.CH.CO}_2\text{H}$ Schmp. $132,5^\circ$ und Allo- β -chlorzimmtsäure, Schmp. 142° , entstehen durch Addition von Salzsäure an Phenylpropionsäure.

α -Bromzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH.CBr.CO}_2\text{H}$, Schmp. 130° , und Allo- α -bromzimmtsäure, Schmp. 120° (Glaser's β -Bromzimmtsäure), entstehen aus Phenyl- α, β -dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali. Die letztere geht beim Erhitzen in die höher schmelzende α -Bromzimmtsäure über und liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt „künstliche Isozimmtsäure“ neben Allozimmtsäure. Wahrscheinlich ist letztere das primäre Product der Reaction, das durch Bromzink in die künstliche Isozimmtsäure umgewandelt wird. Beide geben bei der Oxydation Benzaldehyd.

β -Bromzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CBr.CH.CO}_2\text{H}$, Schmp. 133° , und Allo- β -bromzimmtsäure, Schmp. $158,5^\circ$, entstehen nebeneinander durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropionsäure. Die letztere geht beim Erhitzen in die niedriger schmelzende β -Bromzimmtsäure über und giebt bei der Reduction neben Zimmtsäure auch „künstliche Isozimmtsäure“.

b. Phenyl-dihalogenacrylsäuren entstehen durch Addition der Halogene an Phenylpropionsäure. Dichlorzimmtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CCl.CCl.CO}_2\text{H}$, Schmp. 120° (B. 25, 2665). α - und β -Dibromzimmtsäure, Schmp. 139° und 100° (B. 25, 2665). Dijodzimmtsäure, Schmp. 121° (B. 24, 4113).

Die labilen Modificationen der Zimmtsäure s. S. 270:

Natürliche Isozimmtsäure	Schmp. 45—47° (57°), monoklin (B. 23, 147).
Allozimmtsäure	„ 66°, monoklin (B. 27, 2048).
Künstliche Isozimmtsäure	„ 43,5—46°, monoklin (A. 287, 7).

Sämmtliche Modificationen krystallisiren in Formen des monoklinen Systems, die keinerlei Beziehung zu einander zeigen. Axenverhältnisse und Neigungswinkel sind völlig verschieden. Die Krystalle der künstlichen Isozimmtsäure sind durch ihre ausgezeichnete Spaltbarkeit gekennzeichnet, die den beiden anderen labilen Modificationen abgeht.

Die Zimmtsäure selbst ist in keine ihrer labilen Modificationen umwandelbar. Die Allozimmtsäure bildet ein in Ligroin schwer lösliches, bei 83° schmelzendes Anilinsalz, das auch aus der natürlichen und der künstlichen Isozimmtsäure leicht entsteht.

Die „natürliche Isozimmtsäure“ ist bis jetzt nur in den Spaltsäuren der Nebenalkaloide des Cocaïns aufgefunden worden neben gewöhnlicher und Allozimmtsäure. Die Allozimmtsäure dagegen wurde aus Benzalmalonsäure neben viel Zimmtsäure und aus Allo- α - und Allo- β -bromzimmtsäure neben „künstlicher Isozimmtsäure“ durch Reduction in alkoholischer Lösung, sowie aus den beiden Isozimmtsäuren mit Anilin erhalten. Die Allozimmtsäure geht in alkoholischer Lösung mit Bromzink behandelt in künstliche Isozimmtsäure über und liefert mit Chlor und Brom von dem Zimmtsäuredichlorid und Zimmtsäuredibromid verschiedene Additionsproducte: Allozimmtsäuredichlorid und Allozimmtsäuredibromid (S. 251). Conc. Schwefelsäure wandelt die drei labilen Modificationen in gewöhnliche Zimmtsäure um.

Setzt man eine Lösung von Allozimmtsäure in Benzol dem Sonnenlicht aus, so geht die Allosäure allmählich in gewöhnliche Zimmtsäure über. Zusatz einer kleinen Menge Jod befördert diese Umwandlung wesentlich (B. 28, 1446).

Die „natürliche Isozimmtsäure“ verwandelt sich ebenfalls unter dem Einfluss kleiner Mengen Jod, oder durch Sonnenlicht, durch Aufkochen und durch Erhitzen mit Wasser auf 260° in gewöhnliche Zimmtsäure (B. 23, 516).

Ausserdem sind in den isomeren *Truxillsäuren* (s. d.) vier polymere Dizimmtsäuren bekannt geworden, in denen wahrscheinlich Diphenyltetramethylendicarbonsäuren vorliegen.

α -Amidozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ zersetzt sich bei 240° bis 250°, bei raschem Erhitzen unter Bildung von Phenylvinylamin. Ihr salzsaures Salz wird durch Erhitzen ihres Benzoyllactimids mit Salzsäure auf 120° erhalten. Die Säure selbst lässt sich durch Natriumacetat oder Soda aus dem Chlorhydrat abscheiden. α -Acetamidozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 190° unter Zersetzung. Sie entsteht aus dem Acetlactimid mit Natronlauge.

α -Acetamidozimmtsäurelactimid $C_6H_5.CH:C \begin{matrix} CO \\ > \end{matrix} NCOCH_3$, Schmp. 146°, entsteht aus α -Amidophenylmilchsäure mit Essigsäureanhydrid und aus Glycocol, Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

α -Benzoylamidozimmtsäurelactimid $C_6H_5.CH:C \begin{matrix} CO \\ > \end{matrix} NCOc_6H_5$ schmilzt bei 165°. Es entsteht durch Condensation von Hippursäure und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; s. Phenylbrenztraubensäure S. 255. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien geht das Lactimid in die α -Benzoylamidozimmtsäure über, die sich bei 275° unter Bildung von Phenyläthylaldehyd zersetzt (A. 275, 1; 284, 36).

Im Benzolrest monosubstituirte Zimmtsäuren sind isomer mit den entsprechenden in der Seitenkette monosubstituirten Zimmtsäureabkömmlingen.

1. Monohalogenzimmtsäuren sind von den drei Nitrozimmtsäuren ausgehend dargestellt worden (B. 16, 2040; 18, 961; 25, 2109).

o-, m-, p-Chlorzimmtsäure schmelzen bei 200°, 176° und 241°.

o- und m-Bromzimmtsäure schmelzen bei 212° und 178°.

o- m-, p-Jodzimmtsäure schmelzen bei 213°, 181° und 255°.

2. Nitrozimmtsäuren. Durch Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 entstehen neben p-Nitrozimmtsäure 60 pct. o-Nitrozimmtsäure, die sich durch die geringere Löslichkeit des Aethylesters der p-Nitrosäure in Alkohol bequem voneinander trennen lassen. Durch Verseifung der reinen Aethylester mittelst Natriumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure erhält man die reinen Säuren (A. 212, 122, 150; 221, 265). Ferner können die drei isomeren Nitrozimmtsäuren aus den drei Mononitrobenzaldehyden (S. 176) mit der Perkin'schen Reaction (S. 269) gewonnen werden:

o-, m-, p-Nitrozimmtsäure schmelzen bei 240°, 197° und 286°.

o-, m-, p-Nitrozimmtsäureaethylester schmelzen bei 44°, 78°, 138°.

Durch Oxydation gehen die drei Nitrozimmtsäuren in die drei Nitrobenzaldehyde (S. 176) und Nitrobenzoesäuren (S. 201) über. Mit Brom vereinigen sich o- und p-Nitrozimmtsäure und ihre Ester; s. S. 251 und Nitrophenylpropionsäuren.

3. Amidozimmtsäuren können aus den drei Mononitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden; vortheilhafter erfolgt die Reduction mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung (B. 15, 2294; A. 221, 266).

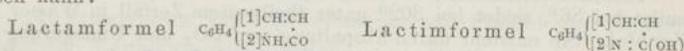
o-, m-, p-Amidozimmtsäure schmelzen bei 158°, 181° und 176°. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren sind die oben beschriebenen Halogenzimmtsäuren, durch Kochen mit Wasser o-, m-, p-Cumarsäure (S. 276, 278) erhalten worden.

Abkömmlinge der o-Amidozimmtsäure. o-Amidozimmtsäure-äthylester, Schmp. 77°, bildet hellgelbe Nadeln. Er entsteht durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureäthylester in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (B. 15, 1422).

o-Aethylamidozimmtsäure $C_2H_5.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 125°, aus o-Amidozimmtsäure mit Jodaethyl und alkohol. Kalilauge (B. 15, 1423).

Benzoyl-o-amidozimmtsäure $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 192°, entsteht aus N-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Oxydation (B. 25, 1263).

Carbostyrylbildung. Abweichend von dem Verhalten der o-Amidohydrozimmtsäure zeigt die freie o-Amidozimmtsäure beim Erhitzen für sich keine innere Anhydridbildung, sie verhält sich ähnlich wie die o-Cumarsäure. Die innere Anhydridbildung erfolgt aber beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (B. 13, 2070) oder 50 pctiger Schwefelsäure (B. 18, 2395). Das so entstehende Anhydrid ist das von Chiozza 1852 durch Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium entdeckte Carbostyryl, welches man sowohl als Lactam wie als Lactim auffassen kann:



Nach der zweiten Formel ist das Carbostyryl nichts anderes als α -Oxychinolin, womit seine anderen Bildungsweisen und seine Umwandlungsreactionen in Einklang stehen. Es wird daher erst später bei dem Chinolin abgehandelt, ebenso wie die von beiden Formeln sich ableitenden Alkylverbindungen.

4. o-Nitrosoethylamidozimmtsäure $NO.N(C_2H_5).C_6H_4CH:CH.CO_2H$ schmilzt unter Zersetzung bei 150°, entsteht aus o-Aethylamidozimmtsäure. Siehe auch Aethylisindazolessigsäure.

5. o-Hydrazinzimmtsäure $NH_2.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ schmilzt bei 171° unter Zersetzung in Indazol $C_6H_4 \begin{matrix} CH.NH \\ N \end{matrix}$ (s. d.) und Essigsäure. o-Sulfohydrazinzimmtsäure $SO_3H.NH.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$, aus o-Diazozimmtsäurechlorhydrat mit Natriumsulfid. Sie zerfällt beim Behandeln mit heisser Salzsäure in die o-Hydrazinzimmtsäure und o-Hydrazinzimmtsäurelactam $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH:CH.CO \\ [2]N(NH_2) \end{matrix}$ Schmp. 127° (A. 221, 274).

6. Sulfozimmtsäuren entstehen aus der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure (A. 173, 8); die m-Verbindung ist aus m-Benzaldehydsulfosäure (S. 177) kernsynthetisch erhalten worden.

Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren. α - und β -Nitro-o-amidozimmtsäure, Schmp. 240° und 254°, aus o-Amidozimmtsäure. α, m -Dinitrozimmtsäure $NO_2[3]C_6H_4.CH:C(NO_2)CO_2H$, aus m-Nitrozimmtsäureester mit Salpeterschwefelsäure (A. 229, 224). α, p -Dinitrozimmtsäure, p-Nitrophenyl- α -nitroacrylsäure, aus p-Nitrozimmtsäure (A. 229, 224). Siehe auch ω, p -Dinitrophenylaethylen (S. 262) und p-Amidophenylalanin (S. 248).

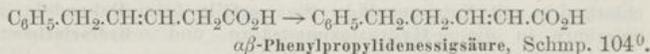
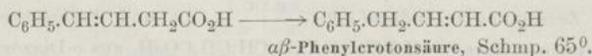
Homologe Zimmtsäuren. Im Benzolrest alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation alkylirter Benzaldehyde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus den drei Tollylaldehyden: *o*-, *m*-, *p*-Methylzimmtsäure, β -, *o*-, *m*-, *p*-Tollylacrylsäure, Schmp. 169^o, 115^o und 196^o. Aus Cuminol: *p*-Cumenylacrylsäure (CH₃)₂CH[4]C₆H₄CH:CH.CO₂H, Schmp. 158^o. Sie giebt beim Nitriren, neben der *p*-Nitrosäure, *o*-Nitrocumenylacrylsäure, die dieselben Umwandlungsreactionen zeigt, wie die *o*-Nitrozimmtsäure (B. 19, 255).

α -Alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit propionsaurem, oder mit buttersaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (A. 227, 57).

α -Methylzimmtsäure, α -Benzalpropionsäure, β -Phenylmethacrylsäure C₆H₅.CH:C(CH₃)CO₂H, Schmp. 78^o, Sdep. 288^o, bildet sich auch aus Propionsäurebenzylester mit Natrium (B. 20, 617). Phenylangelikasäure, α -Aethylzimmtsäure, α -Benzal-*n*-buttersäure C₆H₅.CH:C(C₂H₅)CO₂H, Schmp. 104^o (B. 23, 978).

Höhere ω -Phenyl-*n*-olefincarbonensäuren entstehen aus Lactoncarbonensäuren unter Abspaltung von CO₂ beim Erhitzen und durch Reduction von Phenylidiolefincarbonensäuren.

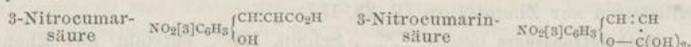
Phenylisocrotonsäure, β -Benzalpropionsäure C₆H₅.CH:CH.CH₂.CO₂H schmilzt bei 86^o, siedet bei 302^o unter theilweisem Zerfall in Wasser und α -Naphthol. Sie entsteht durch Abspaltung von CO₂ und Umlagerung aus Phenylparaconsäure (S. 258) und aus Phenyltrimethylenetricarbonensäure (B. 25, 1155) beim Erhitzen. Mit Bromwasserstoff verbindet sie sich zu γ -Phenyl- γ -brombuttersäure, die mit Sodalösung behandelt, Phenylbutyrolacton bildet, in das die Phenylisocrotonsäure auch mit verdünnter Schwefelsäure übergeführt werden kann (S. 250). α -u. β -Methylphenylisocrotonsäure, Schmp. 110^o und 112^o (A. 255, 262). Hydrocinnamylacrylsäure C₆H₅.CH₂.CH:CH.CH₂.CO₂H, Schmp. 31^o, entsteht aus Cinnamylacrylsäure (S. 281) durch Natriumamalgam. Bemerkenswerth ist der Uebergang von Phenylisocrotonsäure und Hydrocinnamylacrylsäure in isomere Säuren unter Verschiebung der doppelten Bindung beim Kochen mit Natronlauge (A. 283, 309):



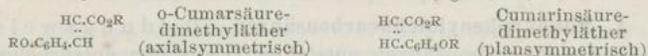
Atropasäure, α -Phenylacrylsäure C₆H₅C $\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$, Schmp. 106^o. Diese mit der gewöhnlichen Zimmtsäure structurisomere Säure entsteht aus Tropasäure (S. 247) und aus Atrolactinsäure (S. 247) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, mit den Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoësäure, mit Aetzkali verschmolzen α -Toluylsäure und Ameisensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydratropasäure (S. 187), von Chlor- und Bromwasserstoff in α - und β -Halogenhydratropasäuren (S. 247) über.

Durch andauerndes Schmelzen, oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure wird die Atropasäure in zwei polymere Isatropasäuren,

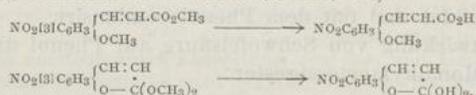
Wasser in 3-Nitrocumarin zurückgeht; beiden Säuren entsprechen Diakylester:



Man hat die Verschiedenheit der o-Cumarsäure- und der Cumarinsäureäther auch auf verschiedene Lagerung der Atomgruppen in der Raum bei gleichartiger Structur zurückführen wollen (vgl. I, 41):



Letztere Hypothese lässt jedoch das verschiedene Verhalten der isomeren Dimethyläther der 3-Nitrocumarsäure und 3-Nitrocumarinsäure unerklärt. Der 3-Nitrocumarsäuredimethyläther giebt beim Verseifen mit Sodalösung Methyläthersäure, der 3-Nitrocumarinsäuredimethyläther: 3-Nitrocumarinsäure. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethyläther ausschliesslich in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten des o-Nitrocumarinsäuredimethyläthers weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des o-Nitrocumarinsäuredimethylesters als eine Art „Kohlensäureester“ selbstverständlich erscheint (A. 254, 181):



Das Cumarin und seine Homologen und Abkömmlinge werden zu einer Gruppe vereinigt im Anschluss an die o-Cumarsäure abgehandelt.

o-Oxyzimmtsäure, o-Cumarsäure $\text{HO}[\text{2}]C_6H_4\text{CH:CH.CO}_2H$, Schmp. 208°, isomer mit Hydrocumarinsäure, Phenylbrenztraubensäure u. a. m., findet sich im Steinklee, *Melilotus officinalis*, neben o-Hydrocumarinsäure und in den Fahamblättern von *Angrecum fragans*. Sie entsteht aus o-Amidozimmtsäure (s. d.) und aus Cumarin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumäthylat (B. 18, R. 28; 22, 1714). Ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid erhalten (S. 275).

Die o-Cumarsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie bildet beim Erhitzen kein Cumarin, wohl aber die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstehende Acet-o-cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Hydrocumarinsäure oder Melilotsäure (S. 219) verwandelt, durch Alkalien in Essigsäure und Salicylsäure gespalten.

2-Methoxy-zimmtsäure (β) $\text{CH}_3\text{O}[\text{2}]C_6H_4[\text{1}]C\text{H:CH.CO}_2H$, Schmp. 182°, entsteht aus Salicylaldehydimethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch Umlagerung aus Methylcumarinsäure (s. d.). Sie wird durch Natriumamalgam in Methyläthermelilotsäure, mit Brom in Methylätherdibrommelilotsäure umgewandelt. **o-Cumarsäuredimethyläther** (β) $\text{CH}_3\text{O}[\text{2}]C_6H_4[\text{1}]C\text{H:CH.CO}_2\text{CH}_3$, Sdep. 293°, aus dem Chlorid der vorher be-

schriebenen Säure mit Methylalkohol. Acet-o-cumarsäure $\text{CH}_3\text{CO.O}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$, Schmp. 149° , aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. 20, 284), s. Cumarin.

3-Nitrocumarsäure (β) $\text{NO}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ entsteht bei längerem Erhitzen des Dimethyläthers mit Natronlauge. Sie erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoff keine Zersetzung (Unterschied von der 3-Nitrocumarinsäure). Methyläthersäure, Schmp. 193° , aus 3-Nitrosalicylaldehydimethyläther, und aus dem Dimethyläther, Schmp. 88° , mit Soda (s. o.). Der letztere entsteht aus dem Silbersalz der Methyläthersäure mit Jodmethyl (B. 22, 1710).

Cumarin C_8H_6 $\begin{matrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{o}-\text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 67° , Sdep. 290° , findet sich im Waldmeister, *Asperula odorata*, in den Tonkabohnen von *Dipterix odorata*, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Acet-o-cumarsäure (B. 10, 287), dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd (A. 147, 230) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd (Perkin sen., B. 8, 1599). Es besitzt den Wohlgeruch des Waldmeisters und wird in der Parfümerie zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet.

Cumarin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, wobei zunächst cumarinsaures Kalium entsteht, aus dem schon CO_2 Cumarin abscheidet. Beim Kochen mit conc. Kalilauge geht es in cumarsaures Kalium über. Durch Natriumamalgam wird es in wässriger Lösung zu Melilotsäure (S. 219) reducirt. Es verbindet sich mit Cyankalium (A. 285, 384).

Cumarinmonomethylestersäure, Schmp. 88° , und Cumarinsäuredimethylester, Sdep. 275° (Constitution s. o. S. 275), entstehen durch Erhitzen von Natriumcumarin mit Jodmethyl auf 150° . Beide Verbindungen gehen beim Erhitzen in die entsprechenden o-Cumarsäureabkömmlinge über. Die Methyläthersäure verwandelt sich auch im Sonnenlicht, in alkoholischer Lösung ausgesetzt, in die isomere 2-Methoxy-zimmtsäure. Cumaroxim, Schmp. 131° (B. 19, 1662), entsteht aus Thiocumarin mit Hydroxylamin.

Cumarinbromid $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$, Schmp. 105° , entsteht aus Cumarin mit Brom in CS_2 , giebt mit alkoholischer Kalilauge α -Bromcumarin C_8H_4 $\begin{matrix} [1]\text{CH:CHBr} \\ [2]\text{o}-\text{CO} \end{matrix}$, durch Kochen beider mit alkoholischer Kalilauge entsteht Cumarilsäure (s. d.). Thiocumarin C_8H_4 $\begin{matrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{o}-\text{CS}_2 \end{matrix}$, Schmp. 101° , goldgelbe Nadeln, aus Cumarin, oder o-Cumarsäure mit P_2S_5 (B. 19, 1661).

3-Nitrocumarinsäure $\text{NO}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3$ $\begin{matrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{o}-\text{C}(\text{OH})_2 \end{matrix}$ (?) schmilzt rasch erhitzt unter Abspaltung von Wasser bei 150° und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in ihr Anhydrid: 3-Nitrocumarin über, aus dem sie beim Kochen mit Soda entsteht. Sie bildet lange gelbe Prismen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl wird der 3-Nitrocumarinsäuredimethyläther $\text{NO}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3$ $\begin{matrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{o}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2 \end{matrix}$ (?) Constitution s. S. 275 u. 276.

Homologe Cumarine. α -Alkylcumarine wurden nach Bildungsweise 2) (S. 277) unter Anwendung von Propionsäure-, Buttersäure-, Iso-

valeriansäureanhydrid und den Natriumsalzen gewonnen: β -Alkylcumarine aus Phenolen und Acetessigester mit Schwefelsäure (B. 17, 2188) nach Bildungsweise 4) (S. 275). Aus den α -Alkylcumarinen wurden mit P_2S_5 : α -Alkylthiocumarine (S. 277) und aus diesen mit Hydroxylamin: α -Alkylcumarinoxime (S. 277) bereitet (B. 24, 3459), deren Schmelzpunkte den Schmelzpunkten der α -Alkylcumarine selbst hinzugefügt sind:

α -Methylcumarin .	C_9H_8	$\begin{matrix} \text{CH:C(CH}_3\text{)} \\ \\ \text{O-CO} \end{matrix}$	Schmp. 90° (Th. 122°; Ox. 166°).
β -Methylcumarin .	C_9H_8	$\begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{):CH} \\ \\ \text{O-CO} \end{matrix}$	„ 125°.
α -Aethylcumarin .	$C_{10}H_{10}$	$\begin{matrix} \text{CH:C(C}_2\text{H}_5\text{)} \\ \\ \text{O-CO} \end{matrix}$	„ 71° (Th. 93°; Ox. 157°).
p,β -Dimethylcumarin	$CH_3[4]C_9H_7$	$\begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{):CH} \\ \\ \text{O-CO} \end{matrix}$	„ 148°.
α -Isopropylcumarin	$C_{10}H_{12}$	$\begin{matrix} \text{CH:C.CH(CH}_3\text{)}_2 \\ \\ \text{O-CO} \end{matrix}$	„ 54° (Th. 81°; Ox. 171°).

m-Cumarsäure $HO[3]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, Schmp. 191°, wurde aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd dargestellt (B. 15, 2049, 2297). Nitro-m-cumarsäuren s. B. 22, 292. 6-Amido-m-cumarsäure, aus o-Nitrozimmtsäure durch Elektrolyse (B. 27, 1936).

p-Cumarsäure $HO[4]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, Schmp. 206°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure, aus p-Oxybenzaldehyd, durch Kochen von Aloëauszug mit Schwefelsäure (B. 20, 2528) und durch Spaltung des Glycosids *Naringin* (s. d.). Methyl-p-cumarsäure, Schmp. 154°, aus Anisaldehyd.

Die Phenolalkyläther der Cumarsäuren bilden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und dann von Sodalösung durch Abspaltung von CO_2 Aether ungesättigter Phenole, s. o- und p-Vinylanisol S. 263, ähnlich wie Styrol aus β -Bromhydrozimmtsäure entsteht (S. 261).

B. Dioxypheylolencarbonsäuren. Von den bekannten Dioxymumtsäuren sind die Kaffeesäure oder 3,4-Dioxymumtsäure, die der Protocatechusäure (S. 220) entspricht, und die Umbellsäure oder 2,4-Dioxymumtsäure die wichtigsten, da sie selbst, oder einfache Abkömmlinge von ihnen, sich in Pflanzen finden, oder als Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen auftreten, und die 3-Methylkaffeesäure oder Ferulasäure in das werthvolle Vanillin (S. 212) umgewandelt werden kann.

Kaffeesäure, β -3,4-Dioxypheylacrylsäure, 3,4-Dioxymumtsäure und ihre Methyl- und Methylenäthersäuren gehen durch Reduction in Hydrokaffeesäuren und deren Aethersäuren (S. 223), durch Oxydation in Protocatechusäure und deren Aether über. Oxydirt man die Acetverbindungen der beiden Methylenätherkaffeesäuren mit Kaliumpermanganat, so entstehen zunächst die Acetverbindungen der beiden Methylenätherprotocatechualdehyde. Aus dem Protocatechualdehyd und seinen Aethern sind die Kaffeesäuren und ihre Aethersäuren mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 269) synthetisch dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben Kaffeesäure und ihre Aethersäuren: Protocatechusäure und Essigsäure:



Die Kaffeesäure entsteht beim Kochen von Kaffeegerbsäure (S. 225) mit Kalilauge, sie findet sich im Schierling, *Cicuta virosa* (B. 17, 1922). Eisenchlorid bringt in ihrer Lösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

Ferulasäure, *m-Methoxy-p-oxyzimmtsäure* findet sich im Harze von *Asa foetida* und ist aus Vanillin, sowie aus *m*-Methoxy-*p*-nitrozimmtsäure, dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf *m*-Methoxyzimtsäureäther (B. 18, R. 682) erhalten worden. Acetverbindung Schmp. 196°.

Isoferulasäure, *m-Oxy-p-methoxyzimmtsäure*, *Hesperitinsäure* ist zuerst durch Spaltung des Glycosides Hesperidin (s. d.) erhalten worden. Beide Methyläther können auch durch theilweise Methylierung der Kaffeesäure erhalten werden, wobei hauptsächlich Isoferulasäure entsteht. Acetverbindung Schmp. 199°.

Dimethylkaffeesäure $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 181° (B. 14, 959).

Piperonylacrylsäure $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 232° (B. 13, 757).

Diacetkaffeesäure $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 190° (B. 11, 686).

α -Homokaffeesäure, *3,4-Dioxy- α -methylzimmtsäure*, Schmp. 193°; ihre Monomethyläthersäure, die **Homoferulasäure** $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, Schmp. 168°, giebt beim Glühen mit Kalk Isoeugenol (S. 265) (B. 15, 2063).

α -Hydropiperinsäure $(\text{CH}_3\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 78°, entsteht aus Piperinsäure (S. 281) mit Natriumamalgam. Sie wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge (S. 274) in **β -Hydropiperinsäure** $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 131°, um. Die β -Säure giebt mit Natriumamalgam die sog. Piperhydronsäure $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 98°.

Umbellsäure, *2,4-Dioxyzimmtsäure* $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ zersetzt sich gegen 240°. Sie entsteht durch Kochen mit Kalilauge aus

Umbelliferon, *4-Oxycumarin* $\text{HO}[\text{C}_6\text{H}_3] \begin{matrix} [1]\text{CH}:\text{CH} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 240°. Es finden sich in der Rinde des Seidelbastes, *Daphne mezereum*, und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferonharze, wie *Galbanum* und *Asa foetida*. Synthetisch entsteht es aus β -Resoreylaldehyd nach Bildungsweise 2) (S. 275) und aus Resorcin mit Aepfelsäure nach Bildungsweise 3) (S. 275). Es riecht ähnlich wie Cumarin, verhält sich ebenso gegen Kalilauge. Seine Alkyläther zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen, wie sie im Anschluss an *o*-Cumarsäure und Cumarin (S. 275) erörtert wurden (B. 19, 1778).

β -Methylumbelliferon, *4-Oxy- β -methylcumarin*, *Resocyanin* $\text{HO}[\text{C}_6\text{H}_3] \begin{matrix} [1]\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$, Schmp. 185°, entsteht aus Resorcin und Acetessigester oder Acetylcyanessigester mit Schwefelsäure (B. 26, R. 314). Siehe auch Resacetophenon S. 213.

α,β -Dimethylumbelliferon, Schmp. 256° (B. 16, 2127). Die entsprechenden Körper wurden aus Orcin nach Bildungsweisen 3) und 4) (S. 275) erhalten (B. 17, 1649, 2188).

3-Oxycumarin, Schmp. 280—285° unter Zersetzung, und **5-Oxycumarin**, Schmp. 249°, entstehen durch Behandlung von Brenzcatechin und von Hydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (B. 18, R. 333).

C. Trioxycimmtsäuren. Innere Anhydride, δ -Lactone von Trioxycimmtsäuren sind das Daphnetin, 3,4-Dioxyumarin, Schmp. 255^o, und das Aesculetin, 4,5-Dioxyumarin, die aromatischen Spaltungsproducte der isomeren Glycoside Daphnin (s. d.) und Aesculin (s. d.). Die diesen Dioxyumarinen entsprechenden Trioxycimmtsäuren: Aesculetinsäure und Daphnetinsäure sind nur in Form von Aethersäuren und Aetherestern bekannt. Die Triäthyläther geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Triäthoxybenzoësäuren, die durch Abspaltung von CO₂ in Triäthoxybenzole übergehen (B. 15, 2082; 17, 1086; 20, 1119).

D. Tetraoxycimmtsäuren. Im Fraxetin, Schmp. 227^o, dem aromatischen Spaltungsproduct des Glycosides Fraxin (s. d.), liegt der Monomethyläther eines Trioxycumarins vor. Auch synthetisch dargestellte Isomere des Fraxetins sind bekannt (B. 27, R. 130).

S. Phenylacetylen-carbonsäuren. Die der Propioisäure entsprechende Phenylpropioisäure ist wichtig wegen ihren genetischen Beziehungen zum Indigo und Isatin.

Phenylpropioisäure C₆H₅.C:C.CO₂H, Schmp. 136^o, entsteht aus α - und β -Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoholischem Kali, aus Phenylacetylenatrium (S. 263) mit CO₂ (1870 Glaser, A. 154, 140), aus ω -Bromstyrol (S. 262) mit CO₂ und Natrium. Man gewinnt sie aus dem Dibromid des Zimmtsäureaethylesters (S. 251) durch Kochen mit alkoholischem Kali. Mit Wasser auf 120^o erhitzt, zerfällt sie in Phenylacetylen und CO₂. Durch Addition von Wasserstoff aus Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure (S. 187), mit Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Alkohol in Zimmtsäure (B. 22, 1181) über, durch Addition von Chlor- und Bromwasserstoff giebt sie β -Halogen- und Allo- β -halogenzimmtsäure (S. 271). Sie verbindet sich mit Halogenen zu Phenyl-dihalogenacrylsäuren (S. 271), mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin zu 3-Phenylpyrazolon (s. d.) und 1,3-Diphenylpyrazolon (B. 27, 783), mit Natriummalonsäureester zu einer Tricarbonsäure, die durch CO₂-Abspaltung: Phenylglutaconsäure (S. 286) liefert (B. 27, R. 163).

Phenylpropioisäureaethylester C₆H₅.C:C.CO₂C₂H₅, Sdep. 260^o bis 270^o, geht leicht in Benzoylessigester (S. 255) über.

Chlorid Sdep. 131^o (25 mm). Amid Schmp. 99^o (B. 25, 3537).

o-Nitrophenylpropioisäure zersetzt sich bei 156^o, sie entsteht aus dem Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters durch Kochen mit alkoholischem Kali (Baeyer, A. 212, 140). Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO₂ und o-Nitrophenylacetylen, durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die o-Nitrophenylpropioisäure unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, die sogleich in CO₂ und Isatin zerfällt. Ihr Silbersalz explodirt heftig beim Erhitzen.

Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker und Kalilauge oder xanthogensaurem Kali, auch durch Schwefelwasserstoff und Eisenvitriol, geht sie glatt

in J
vern
piols
Ersa

mit A
säure
Indo

C₆H₄
Isato

steht
Durch
(S. 26
acetop
wärm

in CO
der O
679).
mit W

hitzen
schlies

C₆

Durch
chlorid

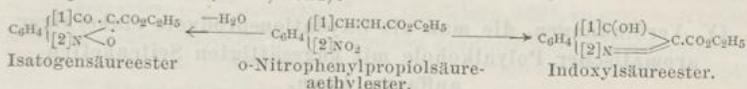
20, 12

Hälfe
C₆H₅.C
menyl
271^o,
halten
(B. 18,
157^o u

[3,4]C₆H
aus Pi
wurde
action
Durch
 β -Hydr
über.
Piperon

in Indigoblau (s. d.) über (1880 Baeyer, B. 13, 2259). Trotz des verhältnissmässig hohen Preises wird daher die o-Nitrophenylpropionsäure technisch dargestellt, um besonders beim Zeugdruck als Ersatz des natürlichen Indigo zu dienen.

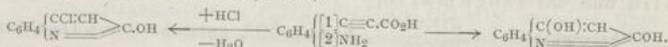
o-Nitrophenylpropionsäureaethylester, Schmp. 60°, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure und verwandelt sich beim Lösen in Schwefelsäure in den isomeren *Isatogensäureester*, mit Schwefelammonium in *Indoxylsäureester* (B. 14, 1741):



p-Nitrophenylpropionsäure schmilzt bei 198° unter Zersetzung und entsteht aus dem Dibromid des p-Nitrozimmtsäureesters (s. o-Nitrosäure). Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO₂ und p-Nitrophenylacetylen (S. 263). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (S. 180). Ihr Aethylester, Schmp. 126°, geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° in p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 256) über.

o-Amidophenylpropionsäure schmilzt bei 129° unter Zersetzung in CO₂ und o-Amidophenylacetylen (S. 263). Sie entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropionsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. 16, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab. Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 180).

Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyryl, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyryl, wobei eine ringförmige Atom-schliessung stattfindet (B. 15, 2147):



Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolinoxycarbonsäure (s. d.) bildet.

m-Methylphenylpropionsäure CH₃[5]C₆H₄.C:C.CO₂H, Schmp. 109° (B. 20, 1215).

9. Phenyldiolefin-carbonsäuren wurden aus Zimmtaldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Reaction (S. 263) erhalten. *Cinnamylacrylsäure* C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CO₂H, Schmp. 165°. Nitril, Sdep. 285°, aus Cinnamylcyanacrylsäure (S. 285). o- und p-Nitrosäure, Schmp. 217° und 271°, wurden aus o- und p-Nitrocinnamylaceton (S. 268) mit ClONa erhalten (A. 253, 356). o-Amidosäure schmilzt bei 176° unter Zersetzung (B. 18, 2332). Cinnamylcroton- und Cinnamylangelicasäure schmelzen bei 157° und 126°.

Piperinsäure, 3,4-Methylenedioxy-cinnamylacrylsäure (CH₂O)₂ [3,4]C₆H₃.CH:CH.CH:CH.CO₂H, Schmp. 217°, entsteht neben Piperidin (s. d.) aus Piperin (s. d.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Synthetisch wurde sie aus Piperonylacrolein (S. 267) mit Hilfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und aus Piperonylmalonsäure (S. 285) (B. 28, 1190). Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Piperinsäure in α- und β-Hydropiperinsäure (S. 279), durch Addition von 4 Brom in Tetrabromid über. Kaliumpermanganat oxydirt sie in verdünnter Lösung bei 0° zu Piperonal und Traubensäure (B. 23, 2372). Beim Schmelzen mit Kali-

hydrat zerfällt die Piperinsäure in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Ihr Chlorid liefert mit Piperidin das Piperin (s. d.).

Geschichte. Die Constitution der Piperinsäure wurde 1874 von Fittig und Mielck erkannt, ihre Synthese 1894 von Ladenburg und Scholtz ausgeführt (B. 27, 2958).

α -Methyl-, α -Aethylpiperinsäure, Schmp. 208⁰ und 179⁰, wurden wie die Piperinsäure synthetisch dargestellt (B. 28, 1187).

IV. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger aromatischer Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann.

Weit dürftiger und noch ungleichmässiger als die einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte ist das Gebiet der einkernigen aromatischen Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten und ihrer Oxydationsproducte bebaut. Vor allem fehlen zur Zeit noch völlig die Alkohole und Aldehyde, von denen man die hierher gehörigen Carbonsäuren und ihre Abkömmlinge theoretisch ableiten kann. Eine streng folgerichtige Gliederung des Stoffes wurde daher nicht eingehalten, wenn auch im Grossen und Ganzen die Anordnung dieselbe ist, wie bei den Oxydationsproducten der einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole (S. 226—241, 241—260).

1) Phenylenoxyolefincarbonsäuren. Mit dem Cumarin isomer sind die inneren Anhydride oder Lactone der in freiem Zustand nicht bekannten beiden denkbaren o-Vinylalkoholbenzoë Säuren: das Methylenphtalid und das Isocumarin.

Methylenphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C=CH_2 \\ [2]COO \end{matrix}$, Schmp. 59⁰, entsteht durch Destillation der Phtalylessigsäure (S. 286). Es riecht wie Phtalid. Sein Dibromid schmilzt bei 98⁰. Dichlormethylenphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C=CCl_2 \\ [2]COO \end{matrix}$, Schmp. 128⁰, entsteht neben Tetrachlormethylphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ COO \end{matrix}$, Schmp. 93⁰, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Eisessig und Phtalylechloressigsäure (A. 255, 383; 268, 294). Aethylidenphtalid $C_6H_4 \begin{matrix} [1]C=CH.CH_3 \\ [2]COO \end{matrix}$, Schmp. 64⁰ (B. 19, 838).

Isocumarin $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH=CH \\ [2]CO-O \end{matrix}$, Schmp. 47⁰, Sdep. 285⁰, entsteht durch Destillation von isocumarincarbon-saurem Silber, vermischt mit Porzellanpulver. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erwärmen mit Soda geht es über in

Anhydro-o-oxyvinylbenzoë Säure $O(CH:CH[2]C_6H_4CO_2H)_2$, Schmp. 183⁰, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160⁰ das Anhydrid $O(CH:CH[2]C_6H_4CO)_2O$, Schmp. 234⁰, giebt. Imid $O(CH:CH[2]C_6H_4CO)_2NH$, Schmp. 285⁰, aus dem Anhydrid mit Alkohol. Ammoniak bei 170⁰ (B. 27, 207).

Isocarbostyryl $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH=CH \\ [2]CO-NH \end{matrix}$, Schmp. 208⁰, isomer mit Carbostyryl (S. 273), das dem Isocumarin entsprechende Lactam, entsteht aus Isocumarin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130⁰ und durch Erhitzen von Isocarbostyrylcarbonsäure (S. 286) oder ihrem Silbersalz. Mit Zinkstaub destillirt geht es in Isochinolin (s. d.) über (B. 27, 208).

3-Methylisocumarin $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH=C.CH_3 \\ (2)CO-O \end{matrix}$, Schmp. 118^o, entsteht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180^o aus dem *ψ*-Diacetylcyanbenzylecyanid $C_6H_4 \begin{matrix} (1)C=C(OOCH_3)CH_3 \\ (2)CN \quad CN \end{matrix}$, Schmp. 135^o, dem Product der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzylecyanid (B. 27, 831).

Aus dem 3-Methylisocumarin entsteht mit Ammoniak das entsprechende 3-Methylisocarbostyryl, Schmp. 211^o (B. 25, 3563).

Ein Abkömmling des Oxvinylcumarins scheint das

Bergapten $\begin{matrix} CH=CH \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \end{matrix} C_6H(OCH_3) \begin{matrix} CH=CH \\ | \quad | \\ \text{---} \quad \text{---} \end{matrix}$ (?), Schmp. 188^o, zu sein; es scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl aus, das durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet wird (B. 26, R. 234).

2) Phenylaldehydocarbonsäuren. p-Aldehydozimmtsäure $CHO[4]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 247^o, aus Terephthalaldehyd nach der Perkin'schen Reaction (S. 269) (A. 231, 375).

2) Phenylendicarbonsäuren. o-Zimmtcarbonsäure $CO_2H[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, schmilzt bei 174^o, wobei sie sich in Phtalidessigsäure (S. 259) verwandelt, aus der sie beim Erwärmen mit Alkalien entsteht. Sie wird auch durch gelinde Oxydation von β-Naphtol mit Kaliumpermanganat erhalten und geht durch weitere Oxydation in o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 260) über (B. 21, R. 654).

o-Cyanzimmtsäure $CN[2]C_6H_4CH:CH.CO_2H$, Schmp. 252^o, entsteht aus α-Cyanbenzalchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und aus o-Amidozimmtsäure (B. 24, 2574; 27, R. 262).

p-Zimmtcarbonsäure, nicht schmelzbar, sublimirt. Sie entsteht aus Terephthalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. 231, 369).

o-Phenylendiarylsäure $C_6H_4[1,2](CH:CH.CO_2H)_2$, schmilzt über 300^o. Sie entsteht aus o-Xylendichlordimalonsäureester mit alkoholischem Kali (B. 19, 435). p-Phenylendiarylsäure, aus p-Aldehydozimmtsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. 231, 377) und aus p-Xylylendibromdimalonsäureester.

4) Phenylelefinketole. Oxymethylenacetophenon $C_6H_5.CO.CH:CH.OH$ bildet aus seiner Natriumverbindung abgeschieden ein wenig beständiges Oel. Seine Natriumverbindung erhält man durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Ameisenester und Benzaldehyd. Früher wurde das Oxymethylenacetophenon als Benzoylacetalddehyd (S. 244) aufgefasst. Constitution der Oxymethylenverbindungen s. I, 312. Mit Phenylhydrazin geht es in Diphenylpyrazol (s. d.) über, mit Hydroxylamin giebt es Benzoylacetaldoxim s. S. 244.

5) Phenylxylolefincarbonsäuren entstehen durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure und Eisessig. Oxymethylenphenyllessigester $CH(OH):C(C_6H_5).CO_2C_2H_5$ s. S. 252.

Phenyl-α-oxycetonsäurenitril, Zimmtaldehydcyanhydrin, $C_6H_5.CH:CH.C(OH).CN$, Schmp. 80^o, giebt beim Verseifen mit conc. Salzsäure β-Benzoylpropionsäure (S. 256).

β-Benzylangelicalacton $C_6H_5.CH_2C \begin{matrix} \swarrow CH_2.COO \\ \searrow C.CH_3 \end{matrix}$ aus Benzylävlinsäure (S. 257) durch Destillation.

6), 7) Phenylelefin- und -diolefin-α-ketoncarbonsäuren. Cinnamylameisensäure $C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$, hellgelbe gummiartige Masse.

Sie entsteht auch aus ihrem Nitril, dem bei 140° schmelzenden Cinnamylcyanid $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$ (B. 14, 2472).

o-Nitrocinnamylameisensäure $NO_2[C_6H_4].CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 135°, aus *o*-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure. Sie wird durch Alkalien schon in der Kälte unter Abspaltung von Oxalsäure in Indigo (s. d.) verwandelt.

3,4-Methylenedioxcinnamylameisensäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 148—150° und Piperonylbrenztraubensäure $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$, Schmp. 165—167°, aus Piperonal und Piperonylacrolein (S. 267).

8) Phenylolefin- β -ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von Acetessigester und aromatischen Aldehyden mittelst Salzsäuregas (A. 218, 177). Benzalacetessigester $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} <CO_2C_2H_5 \\ <COCH_3 \end{smallmatrix}$, Schmp. 59°, Sdep. 181° (17 mm) (A. 281, 63). *m*-Nitroester, Schmp. 112° (B. 26, R. 448). Allylbenzoylessigester $C_6H_5.COCH \begin{smallmatrix} <CO_2C_2H_5 \\ <CH_2.CH:CH_2 \end{smallmatrix}$, Schmp. 122° (B. 16, 2132). Benzal-diäthylacetessigester $C_6H_5.CH:CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, Schmp. 101°.

9) Phenylolefin- γ -ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation 1) von Aldehyden und Ketoncarbonsäuren mit Säuren oder Alkalien, 2) von Olefindicarbonsäureanhydriden, wie Maleinsäure-, Citraconsäureanhydrid und Benzolen mit Aluminiumchlorid.

β -Benzoylacrylsäure $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 96°, entsteht aus Maleinsäureanhydrid (s. o.), sowie aus Phenyl- γ -keto- α -oxybuttersäure (S. 257) mit SO_4H_2 . Trichloräthylidenacetophenon $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$, Schmp. 102°, entsteht aus Chloralacetophenon (S. 257) mit SO_4H_2 . β -Benzoylrotensäure $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$, Schmp. 113°, aus Citraconsäureanhydrid (B. 15, 891).

β -Benzallaevulinsäure $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} <CH_2.CO_2H \\ <CO.CH_3 \end{smallmatrix}$, Schmp. 125°, entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Laevulinsäure in saurer Lösung. Sie geht bei der Destillation in *3*-Acetyl-1-naphtol, bei der Oxydation in Phenylitaconsäure, bei der Reduction in β -Benzyllaevulinsäure (S. 257) über. Mit Hydroxylamin giebt sie das neutrale *Lactoxim*: Benzallaevoxim $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} <CH_2.CO \\ <C:N.O \\ CH_3 \end{smallmatrix}$, Schmp. 94°.

δ -Benzallaevulinsäure $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, Schmp. 120°, entsteht aus Benzaldehyd und Laevulinsäure in alkalischer Lösung. Sie giebt bei der Destillation Benzalangelicalacton, Schmp. 90° (B. 24, 3202).

10), 11) Phenylolefin- und -diolefindicarbonsäuren. Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ schmilzt unter Bildung von Zimmtsäure und Alloximzimsäure (S. 271). Sie entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Ihr Aethyl ester, Sdep. 198° (13 mm), entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäureester und Salzsäure. Er addirt weit leichter als die freie Säure. Der Methyl ester geht mit Anilin sowie Phenylhydrazin in β -Anilido- und β -Phenylhydrazidobenzalmalonsäuremethyl ester, Schmp. 117° und 94°, über (B. 28, 145). Mit substituirten Benzaldehyden wurden substituirte Benzalmalonsäuren erhalten, z. B. Nitrobenzalmalonsäure, welche durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak in β -Carbostyrlcarbonsäure übergeht (B. 21, R. 253).

α -Cyanzimmtsäure, Halbnitril der Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} <CO_2H \\ <CN \end{smallmatrix}$, Schmp. 180°, entsteht aus Benzaldehyd mit Cyanessigsäure in der Wärme, oder beim Aufkochen mit Cyanacetylchlorid. Geht beim Erhitzen in

Zimmtsäurenitril über (S. 279). Methyl- und Aethylester, Schmp. 70° und 50°. Eine grössere Anzahl Halbnitrile von ungesättigten aromatischen Malonsäuren verwandter Constitution sind durch Combination der leichter zugänglichen aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure erhalten worden (B. 27, R. 262).

β -Carbostyrlcarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH:C.CO_2H \\ [2]NH.CO \end{matrix}$ entsteht aus o-Amidobenzaldehyd beim Erhitzen mit Malonsäure auf 120° und aus o-Nitrobenzalmalonsäure (S. 284) (B. 21, R. 353). Das Silbersalz giebt beim Erhitzen Carbostyrl.

Cumarincarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH:C.CO_2H \\ [2]O-CO \end{matrix}$, Schmp. 187°, zerfällt bei 290° in CO₂ und Cumarin (S. 277). Sie entsteht aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig, sowie aus

Cyancumarin $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH:C.CN \\ [2]O-CO \end{matrix}$, Schmp. 182°, das man mit verdünnter Schwefelsäure aus o-Oxybenzaldehydcyanessigester HO[2]C₆H₄CH[CH(CN).CO₂C₂H₅]₂ + 1/2H₂O, Schmp. 140°, dem Condensationsprodukt von Salicylaldehyd und Cyanessigester gewinnt (B. 27, R. 576).

Cinnamethylmalonsäure, Phenylbutindicarbonsäure C₆H₅.CH:CH.CH:C(CO₂H)₂, Schmp. 208° (B. 19, R. 350). **Cinnamethylacrylsäure** C₆H₅.CH:CH.CH:C(CN)CO₂H, Schmp. 212°. **Piperonylmalonsäure** (CH₂O)₂[3,4]C₆H₃CH:CH.CH:C(CO₂H)₂ schmilzt bei 205° unter Zerfall in CO₂ und Piperinsäure (S. 281) (B. 28, 1190).

Phenylmaleinsäure $C_6H_5.C \begin{matrix} CH.CO_2H \\ C.CO_2H \end{matrix}$ verwandelt sich schon unter 100° in ihr Anhydrid, Schmp. 119°, das aus Phenylbernsteinsäure mit Brom und PBr₃ neben Phenyläpfelsäure entsteht, beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser (B. 23, R. 573).

Phenylitaconsäure $C_6H_5.C \begin{matrix} CH:C.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 172°, entsteht 1) aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumaethylat, 2) aus Phenylparaconsaureester mit Natriumaethylat. Sie geht beim Schmelzen, am besten unter vermindertem Druck, in Wasser und ihr Anhydrid, Schmp. 163° bis 166° über, das sich bei jedesmaligem Schmelzen zu einem geringen Theil in das isomere Phenylcitraconsäureanhydrid, Schmp. 60°, verwandelt. Mit Wasser entsteht daraus die Phenylcitraconsäure, Schmp. 103° bis 106°. Setzt man die Phenylcitraconsäure in Chloroformlösung unter Zusatz von wenig Brom dem Sonnenlicht aus, so wird sie zu Phenylmesaconsäure, Schmp. 210°.

Am merkwürdigsten ist die Umwandlung der Phenylitaconsäure in Chloroformlösung, mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom versetzt, im Sonnenlicht in Phenylitaconsäure, Schmp. 148° (B. 26, 40, 2082; 27, 2405) (I, 456).

Cumarinpropionsäure $C_6H_4 \begin{matrix} [1]CH=C.CH \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix} \\ [2]O-CO \end{matrix}$, Schmp. 171°, entsteht neben o-Oxyphenylisocrotonsäure aus Salicylaldehyd, brenzweinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Sie geht bei der Destillation in α -Aethylcumarin über (A. 255, 285).

Methylphenylitaconsäure $C_6H_5 \begin{matrix} >C=C.CO_2H \\ CH_3.CO_2H \end{matrix}$ schmilzt bei 161–163° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Bernsteinsäureaethylester, Acetophenon und Natriumaethylat in Aether (A. 282, 288).

Phenylglutaconsäure $C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup CH_2.CO_2H \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{matrix}.CO_2H$, Schmp. 154°, aus Phenylpropion- säureester und Natriummalonsäureester (B. 27, R. 163).

Benzalglutarsäure $C_6H_5.CH:C.CO_2H$ (A. 282, 338).
 $CH_2.CH_2.CO_2H$

Benzylglutaconsäureester $C_6H_5.CH_2.C \begin{matrix} \diagup CH.CO_2H \\ \diagdown CH.CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 145° (A. 222, 261).

Aethylester, Sdep. 203° (10 mm), giebt mit wässrigem Ammoniak bei 100°: *Dihydroxybenzylpyridin*, Schmp. 184° (B. 26, R. 318). (Vgl. Constitution des Pyridins).

12) Phenylenoxyolefindicarbonsäuren. In demselben Ver- hältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtallylessigsäure und Cumarincarbonsäure zueinander. Phtallylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 269) auf Phtal- säureanhydrid erhalten:

Phtallylessigsäure $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup C=CH.CO_2H \\ \diagdown COO \end{matrix}$ schmilzt über 260° unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in CO₂ und Methylenphtalid (S. 282). Mit Alkali im Ueberschuss giebt sie Ben- zoylessig-o-carbonsäure (S. 260), mit Wasser erhitzt CO₂ und o-Acetyl- benzoëssäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimid- essigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtallylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrinden- carbonsäure (s. d.) umgelagert (B. 26, 953).

Isocumarincarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup [1]CH=C-CO_2H \\ \diagdown [2]CO-O \end{matrix}$, Schmp. 237°, entsteht aus o-Carboxphenylglycerinsäurelacton (S. 260) beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in **Isocarbo- styrlcarbonsäure** $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup [1]CH=C.CO_2H \\ \diagdown [2]CO-NH \end{matrix}$, Schmp. 320°, über; siehe auch Isocarbo- styryl (B. 25, 1138).

13) Phenylenoxyolefintricarbonsäuren. **Phtalylmalonsäureester** $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup [1]C=C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \diagdown [2]COO \end{matrix}$, Schmp. 74°, entsteht neben Phtalylmalonsäureester (S. 260) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. 242, 46).

Phtalyleyanessigester $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup [1]C=C \begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CN \end{matrix} \\ \diagdown [2]COO \end{matrix}$ Schmp. 175°, entsteht aus Phtalyl- chlorid und Natriumcyanessigester (B. 26, R. 370).

B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der That waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Körper, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an