

## II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

### XVI. Allgemeines und Theorie.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen  $C_n H_{2n+2}$ ,  $C_n H_{2n}$ ,  $C_n H_{2n-2}$  etc. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl resp. Sauerstoff, Amid, Carboxyl u. s. w. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so  $C_2 H_6 = CH_3(CH_3) =$  Methylmethan,  $C_3 H_8 = CH_2(CH_3)_2 =$  Dimethylmethan,  $C_2 H_4 = CH_2:CH_2 =$  Methylenmethan,  $C_2 H_2 = CH:CH =$  Methinmethan etc.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

An diese erste Classe organischer Verbindungen reiht sich als zweite grosse Classe diejenige der *aromatischen Verbindungen* oder *Benzolderivate* an. Ersterer Name ist historisch, aber nicht sachlich begründet, da sowohl angenehm aromatisch als widerwärtig riechende Verbindungen sich in beiden Classen finden. Als Benzolderivate bezeichnet man die Glieder dieser Classe, weil sie sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff  $C_6 H_6$ , *Benzol* (und complicirteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.), ableiten, wie die Methanderivate vom Methan.

Das Benzol ist, wie seine Formel  $C_6 H_6$  zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung wie die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan,  $C_6 H_{14}$ , durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dem entsprechend sind alle Benzolderivate weit wasserstoffärmer resp. kohlenstoffreicher als die analogen Me-

thanderivate: man vergl. Benzoësäure,  $C_7H_6O_2$ , mit Heptylsäure,  $C_7H_{14}O_2$ ; Anilin,  $C_6H_7N$ , mit Aethylamin,  $C_2H_7N$ , u. s. f.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsproducte, durch Eintritt von  $NH_2$  die aromatischen Basen, von  $OH$  die Phenole, von  $NO_2$  die Nitroverbindungen, von  $CH_3$  etc. die Homologen des Benzols; ferner giebt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. Siehe die Uebersicht a. f. S.

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie an einander gereichte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten*, den restirenden Theil des Benzolmolecüls „Benzolkern“.

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften theilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, theilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 320, 334 ff.).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-, Bi-, Tri- etc. -Derivate*, je nachdem im Benzol ein, oder zwei, oder mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate u. s. f. Wie bei den mehrwerthigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, dass die eintretenden Gruppen unter einander gleich sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reactionen* in Benzol selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben übergeführt werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoësäure, Phtalsäure, Mellithsäure etc.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäure, durch Kohlensäureabspaltung Phenol u. s. f. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über u. s. f.

*Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.*

Dies ist besonders darum bemerkenswerth, weil die Atomgruppierung  $C_6H_6$  bereits ein ziemlich complicirtes Molecül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

*Uebersicht über einige Benzolderivate.*

$C_6H_5-CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylole	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
$C_6H_5-Cl$ Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
$C_6H_5-OH$ Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin etc.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol etc.
$C_6H_5-CH_2.OH$ Benzylalkohol		
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5-NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5-SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure etc.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
$C_6H_5-CO_2H$ Benzoesäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellitssäure etc.
$C_6H_5-CN$ Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

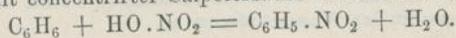
Die Benzolderivate sind unter einander durch die mannigfaltigsten Reactionen verknüpft. Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar u. s. f.

Die „o. N.“ (S. 27) der Benzolderivate werden nach analogen Regeln wie die der Fettkörper gebildet, das Benzol selbst als Cyclohexatrien oder Benzen bezeichnet; s. B. 26, 1623.

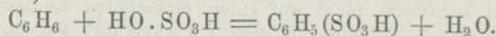
**Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.**

Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reactionen:

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzol:



2. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Benzolsulfosäure (s. d.):



In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in glatter Reaction *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die Paraffine werden bekanntlich durch *concentrirte* Salpetersäure (S. 111) oder Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsproducte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydirende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydirt.

4. Die Halogenverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  sind weniger reactionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper. Die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5$ , *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Aethylgruppe  $\text{C}_2\text{H}_5$  dadurch, dass sie einen stärker sauren, „negativen“ Charakter besitzt (vgl. *V. Meyer*, B. 20, 534, 2944; A. 250, 118).

Man nennt die Phenylgruppe und analoge, einwerthige, aromatische Radicale häufig „*Alphyl*“-gruppen (B. 27, 2582).

5. Diazoverbindungen sind fast nur in der aromatischen Reihe bekannt u. s. f. Siehe auch S. 319.

Charakteristisch für Benzolderivate sind ihre

#### Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , theoretisch wie thatsächlich schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur ein einziges Monoderivat zu bilden*; isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwerthig“.*

Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das Phenol,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, lässt sich in Brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , und dieses in Benzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$ , überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).

2. Die drei existirenden Oxybenzoësäuren,  $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ , sind theils aus der Benzoësäure darstellbar, theils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësäuren vermögen Kohlensäure abzuspalten [ $C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$ ] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol,  $C_6H_5.OH$ . Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzt (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwerthig.

4. Nun sind, wie S. 324 darzulegen, zu je einem Wasserstoffatom zwei Paare von gleichartig gebundenen („symmetrischen“) Wasserstoffatomen vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësäuren existiren könnten. Es können also nur die beiden restirenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwerthig sind; d. h. etwa  $e = c, f = b$ . Da nun  $a = b = c = d$ , so sind sämtliche sechs Wasserstoffatome gleichwerthig (*Ladenburg, B. 7, 1684*).

2. Werden im Benzol hingegen zwei Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so dass Biderivate entstehen, so existiren diese in drei verschiedenen isomeren Arten. So giebt es drei Dichlorbenzole,  $C_6H_4Cl_2$ , drei Diamidobenzole,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , drei Dimethylbenzole,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , drei Oxybenzoësäuren,  $C_6H_4(OH)(CO_2H)$  (s. Tab. 321) u. s. w.

Man kann sogar beweisen, dass überhaupt nur je drei isomere Biderivate des Benzols existiren können.

Es lässt sich nämlich zeigen, dass zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so dass es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also  $ab = af$ , und ebenso  $ac = ae$ . Hingegen sind die Bindungsarten ab und ac nicht gleichartig, sondern repräsentiren Isomere. Die Bindungsweise a d, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.

Beweise, dass zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existiren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizzirt.

1. Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. 149, 129; vergl. auch *Hübner*, Ann. 222, 67, 166) liefert die durch Bromirung von Benzoesäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoesäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a stehen möge) mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoesäuren,  $C_6H_5Br(NO_2)(CO_2H)$  ( $NO_2$  etwa in b und f). Diese gehen durch nascirenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure,  $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ , über (Reduction von  $NO_2$  zu  $NH_2$  und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoesäuren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedenen Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, dass diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h.  $ab = af$ .

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoesäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate,  $C_6H_5(OH)(NO_2)(CO_2H)$ . Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoesäuren,  $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$ , identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch  $NO_2$  ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoesäure zu Amidobenzoësäure,  $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ , reducirt, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure  $ab, = af$ , sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle  $b = f$ , sondern müssen an Stelle zweier anderen Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h.  $ac = ae$  (*Hübner*, Ann. 195, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden:  $ab = af$ ;  $ac = ae$ . Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig:  $ad$ ; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „einzelter“ Stellung.

Vergl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen“, Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. 168, 153; 192, 196; B. 8, 573; 9, 1055; 18, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, dass beim Uebergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen ( $NO_2$  gegen  $NH_2$ ,  $OH$  gegen  $H$ ) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog-

„mole  
kann  
glatt  
nehme  
molec

U  
so ents  
Kalis  
benzol  
liefern  
benzol  
Pheno  
die Pa  
Anlag

führe  
z. B.  
stelle  
isom  
Zusa  
Clas  
Glic  
bund

nung  
geme  
dung  
und  
nitro  
tell  
der  
weis  
tris  
sche  
Anl

„molecularer Umlagerungen“ (s. S. 175) verlaufe. Man kann dies für eine Reihe von Reactionen, welche verhältnissmässig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo moleculare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoësauren (salicylsauren) Kalis auf  $220^{\circ}$  das Kalisalz der Para-Säure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren,  $C_6H_4Br(SO_3H)$ , und die drei Bromphenole,  $C_6H_4Br(OH)$ , liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxycbenzole,  $C_6H_4(OH)_2$ , nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure,  $C_6H_4(OH)SO_3H$ , verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Säure u. s. f.

Derartige Reactionen sind wahrscheinlich durch eine successive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

## Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols in einander überführen kann (s. S. 321), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B.  $C_6H_4(NO_2)_2$ , andere Biderivate, z. B.  $C_6H_4(NH_2)_2$ , darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modificationen existiren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Ueberführbarkeit in drei grosse Classen. Innerhalb jeder solchen Classe sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reactionen mit einander verbunden.

Diese drei Classen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von Körner aus jetzt nicht mehr zutreffenden Gründen gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen, und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduction entsteht. Es lässt sich experimentell nachweisen (s. S. 329), dass die Ortho- und Metastellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Molecül paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 330).

## Isomere Tri- etc. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols,  $C_6H_3X_3$ , sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 329) als v-, s- und a-Verbindungen unterscheidet.

Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so giebt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate,  $C_6H_2X_4$ , giebt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Pentaderivate,  $C_6HX_5$ , und der Hexaderivate,  $C_6X_6$ , nur je eines (dem entsprechend, dass man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituirt Benzols, resp. als ein solches selbst, auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

## Additionelle Derivate.

Das Benzol und seine Derivate sind, wengleich meist weit schwerer als beispielsweise Aethylen, *additionsfähig*, und vermögen je nach den Bedingungen *zwei, vier oder sechs Atome Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom* aufzunehmen. So bildet z. B. das Benzol bei anhaltender Behandlung mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzol,  $C_6H_{12}$ ; die Phtalsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , bilden Di-, Tetra- resp. Hexahydrophthalsäuren etc. Die entstandenen Hexahydroverbindungen vermögen nun nicht nur *keinen* Wasserstoff (Halogen etc.) mehr zu binden (s. hierzu S. 338), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addirtten Atome *wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid,  $C_6H_6Cl_6$ , in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen resp. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Den Benzolring in  $C_6H_6$  bezeichnet *Baeyer* als einen „*tertiären*“, denjenigen in  $C_6H_{12}$ , Hexamethylen, als einen „*secundären*“ oder „*reducirten*“ Benzolring.

Die Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Derivate unterscheiden sich von den nicht hydrierten Muttersubstanzen in fundamentaler Weise und nähern sich in ihrem Verhalten den Verbindungen der Fettreihe. Während der Benzolkern in diesen Muttersubstanzen einen hohen Grad von Beständigkeit besitzt, so dass z. B. Kaliumpermanganat in der Kälte denselben unangegriffen lässt, werden die Di- und Tetra-

hydro  
ihre  
steig  
olefin  
verbi  
der  
mang  
addit  
tions

Benz  
Benz  
welc  
Ane  
Lehr  
diese  
grün  
Benz  
vers  
offen

gleich  
werd  
stoff  
mit  
eina  
und

arti  
von

hydroderivate in Sodalösung hierdurch sofort oxydirt, und ihre Fähigkeit, Halogen zu addiren, ist eine wesentlich gesteigerte. Sie entsprechen daher in ihren Eigenschaften den olefinischen Verbindungen der Fettreihe. Die Hexahydroverbindungen hingegen sind völlig analog den gesättigten Körpern der Fettreihe, sie sind, wie diese, in Sodalösung gegen Permanganat beständig und Halogene wirken substituierend, nicht addirend.

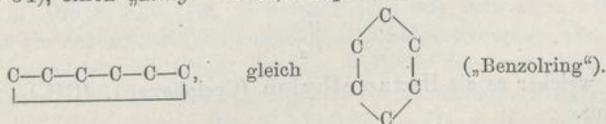
Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den anderen Additionsproducten.

Constitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé's* (1865), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Thatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie“ II, 493; Ann. 137, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoff-atomkette zuschreiben wollte.

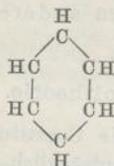
Die Forderung, dass die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, dass das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso mit einander verbunden sind, wie alle anderen Atome unter einander; d. h. dass die Atome eine „geschlossene Kette“ (s. S. 20 und 54), einen „Ring“ bilden, entsprechend dem Schema:



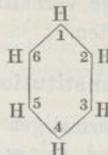
Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppirt sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.

2. Die weitere Bedingung, dass die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht, wird nur dann erfüllt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

Bleibt zunächst die Frage ausser Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitäten zusammentreten, so erhält man für Benzol die schematische Formel:

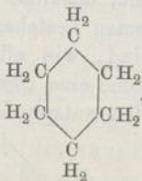


oder abgekürzt



Dieses „Sechseckschema“ wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

3. Zu der Anschauung, dass die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf Grund der S. 326 besprochenen Fähigkeit des Benzols und seiner Derivate, (bis zu) sechs Atome Wasserstoff oder Halogen aufzunehmen, aber nicht mehr. Es entstehen so Verbindungen von der Formel  $C_6H_6X_6$  etc., also der empirischen Zusammensetzung substituierter Olefine, von denen sie sich aber charakteristisch durch ihre Unfähigkeit weiterer Wasserstoffaufnahme unterscheiden. Dies führt ungezwungen für das Hexahydrobenzol zu folgender Constitutionsformel:



nach welcher es als Hexamethylen (Cyclohexan),  $(CH_2)_6$ , erscheint.

4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache Erklärung der Thatsache, dass zu je einem Kohlenstoffatom (1) zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome

(2 und  
(1 zu  
dreie  
fach;  
mögli  
Kohle  
zwei  
und 3  
Kohle  
diese

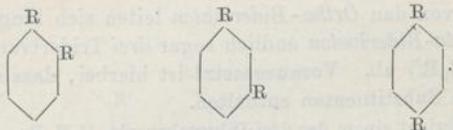
durch  
Subst

Stellu

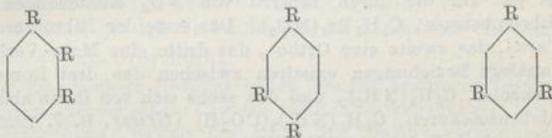
einze  
(s. S.

(met  
145°  
erwä  
bare  
Verb  
solch  
Beze

(2 und 6, sowie 3 und 5) existieren, und dass eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molecül nur einmal vorkommt. Die Existenz je dreier Biderivate erklärt sich somit gleichfalls sehr einfach; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte“ Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte“ Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende“ Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomerien kurzweg folgendermaassen:



Ferner findet die Existenz isomerer Tri- etc. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:



Stellung: „vicinal“ = [v] „asymmetrisch“ = [a] „symmetrisch“ = [s].  
 „benachbart“ „getrennt“

#### Charakterisierung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate.

##### Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Classe durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (s. S. 325) charakterisirt.

2. Die S. 324, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-)brombenzoesäuren entstehende Amidbenzoesäure (Sm.-P. 145<sup>0</sup>) gehört in die Classe der sog. Ortho-, die daselbst sub 2. erwähnte, aus den zwei Nitro-(ortho-)oxybenzoesäuren darstellbare Amidbenzoesäure (Sm.-P. 174<sup>0</sup>) in die Classe der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho*- wie die *Meta*-Stellungen *solche, welche sich im Molecül zweimal finden*, entsprechend der Bezeichnung S. 324:  $ab = af$ ,  $ac = ae$ . Daher ist die dritte,

den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187<sup>0</sup>) eine Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaction aus ihr darstellbare oder in sie überföhrbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisirt als diejenigen, deren Substituenten-Stellung (ad, S. 324) sich im Benzolmolecül nur einmal findet.

3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisiren. Von den *Para-Biderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets nur ein einziges Triderivat, von den *Ortho-Biderivaten* leiten sich hingegen zwei, von den *Meta-Biderivaten* endlich sogar drei Triderivate ( $C_6H_3R_3$  oder  $C_6H_3R_2R'$ ) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

So entspricht einem der drei Dibrombenzole,  $C_6H_4Br_2$ , dem festen, Sm.-P. 89<sup>0</sup>, nur ein einziges Tribrombenzol,  $C_6H_3Br_3$ ; einem anderen, Sm.-P. — 1<sup>0</sup>, S.-P. 224<sup>0</sup>, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219<sup>0</sup>) drei verschiedene Tribrombenzole (*Körner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von  $NO_2$  entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole,  $C_6H_3Br_2(NO_2)$ . Das erste der Dibrombenzole ist eine *Para*-, das zweite eine *Ortho*-, das dritte eine *Meta*-Verbindung. Ganz analoge Beziehungen existiren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren,  $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$  (*Griess*, B. 7, 1223); zwischen den drei Xylole,  $C_6H_4(CH_3)_2$ , und den sechs Nitroxylolen (*Nölting*, B. 18, 2687), sowie zwischen den drei Phtalsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , und den sechs Oxyphthalsäuren,  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ . Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, dass sie auch jedesmal ein und derselben (o-, m-, p-) Classe angehören, also in einander überföhrbar sind.

4. Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen den That- sachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- etc. -derivate hat die Aufgabe einen grossen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 den *Ortho*-, den *Meta*- und den *Para*-Biderivaten zukommt („*Ortsbestimmung*“).

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Para*-Verbindungen einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzeltete Stellung ein, d. h. es existirt kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die *Para*-Verbindungen = 1,4-Verbindungen.

und  
sicht  
nur  
rivat  
Fall  
alle

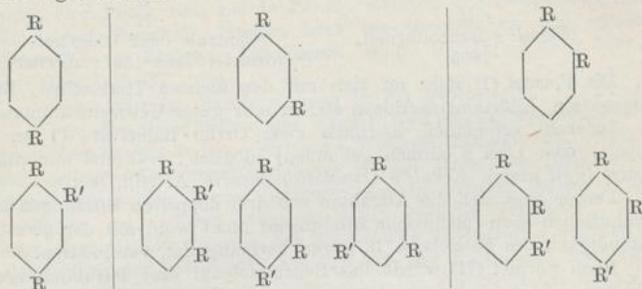
Orth  
Lad

z. T  
verg  
met  
aus  
Gra  
liche

jenig  
geke  
 $C_6H$   
dass  
zur  
befi

Aff  
die  
kan

5. Ferner lässt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich, dass, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. Th. mit einander identisch sind):



Die *Para*-Derivate sind daher als 1,4-, die *Meta*- als 1,3-, die *Ortho*-Derivate als 1,2-Verbindungen zu bezeichnen (Körner; siehe *Ladenburg's cit. Broschüre*).

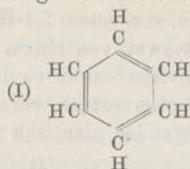
6. Zu gleichem Resultat haben andere Argumente geführt, die z. Th. dem *Körner'schen* Beweise zeitlich vorangegangen sind. Man vergl. *Ladenburg's* Beweis der schon von *Baeyer* vermutheten symmetrischen Natur des Mesitylens (= 1, 3, 5), aus welchem für das aus letzterem darstellbare Metaxylole die Stellung 1,3 folgt (A. 179, 163); *Graebe's* Argumentationen bezüglich der Constitution 1,2 der gewöhnlichen Phtalsäure wegen ihrer Bildung aus Naphtalin (A. 149, 22) u. s. f.

7. Die Ortsbestimmung der Triderivate beruht auf derjenigen der Biderivate, welche in jene überführbar sind oder umgekehrt. Liefert z. B. sowohl das 1,2- wie das 1,4-Nitrotoluol,  $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ , bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe ein und dasselbe Dinitrotoluol,  $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ , so wird in diesem das Methyl zur einen Nitrogruppe in *Ortho*-, zur anderen in *Parastellung* sich befinden, es wird also eine 1,2,4- oder (a)-Verbindung sein.

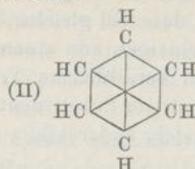
Specielle Benzolformeln.

Das seither benutzte Benzolschema disponirt nur über drei Affinitäten jedes Kohlenstoffatoms und lässt unentschieden, wie die jedesmalige vierte Affinität sich absättigt. Diese Absättigung kann wegen der Gleichwerthigkeit der sechs Kohlenstoffatome

nur in symmetrischer Art erfolgen. Es kommen hierüber hauptsächlich folgende Vorstellungen in Betracht:



(I) Kekulé's Benzolformel  
1865



(II) Centrale oder Diagonalformel (Claus 1867; Körner).

Die Formel (I) steht an sich mit den meisten Thatsachen, Bildungsweisen, Additionsreactionen etc. in sehr guter Uebereinstimmung.

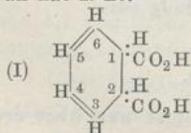
Indessen erscheinen hiernach zwei Ortho-Bilderivate (1 an 2 doppelt, oder 1 an 6 einfach gebunden) möglich, während nur eines existirt (vgl. hierzu *Kekulé's Oscillationstheorie*, A. 162, 86).

Ferner lässt sich die Annahme von drei doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn (olefinische Bindungen) nicht wohl mit der grossen Beständigkeit des Benzols, z. B. gegen Permanganat, vereinbaren.

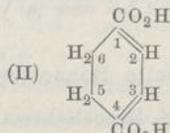
Nach Formel (II) würde das Benzolmolekül drei Parabindeungen enthalten. Auch sie steht, wie I, an sich in genügender Uebereinstimmung mit den Bildungsweisen, Eigenschaften und Abbaureactionen der Benzolderivate.

Man hat mehrfach versucht, zwischen den obigen Benzolformeln durch Untersuchung der *physikalischen* Constanten eine Entscheidung zu treffen, indessen vergeblich, indem die thermischen Constanten (*J. Thomson*) auf lauter einfache, die optischen hingegen (*Brühl*) auf drei Doppelbindungen schliessen lassen.

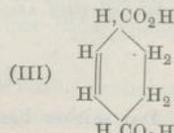
Die experimentelle Untersuchung der chemischen Verhältnisse, unter besonderer Berücksichtigung der hydrirten Benzolderivate [vgl. *Ad. Baeyer*, A. 245; 251; 256; 258; 269, 176; 278, 88; s. a. *Bamberger*, A. 257, 1], hat nun gezeigt, dass sobald durch Zuführung zweier einwerthigen Atome ein reducirter Benzolring entstanden, gewissermaassen „das Gleichgewicht gestört“ ist, auch (s. a. S. 327) eine sprunghafte Aenderung der Eigenschaften eingetreten ist; die entstandenen Substanzen zeigen völlig olefinischen Charakter und somit sind in ihnen gewöhnliche Aethylenbindungen anzunehmen. Man hat z. B.:



(I) Dihydrophthalsäure



(II) Dihydroterephthalsäure



(III) Tetrahydroterephthalsäure

Auch der Ort dieser Doppelbindungen hat sich als bestimmbar erwiesen; zur Bezeichnung wird dem Namen der Substanz ein *d* mit

der Ziffer jenes Kohlenstoffatoms vorgesetzt, von welchem im Sinne der Nummerirung die Doppelbindung ausgeht (A. 245, 111). Obigen Formelbildern entsprechen die Namen:

- (I) = 1,3,5-Dihydrophthalsäure, (II) = 1,3-Dihydroterephthalsäure,  
(III) = 1,5-Tetrahydroterephthalsäure.

Weiteres s. unter: hydrirte Phtalsäuren.

Parabindungen sind bei den Hydrirungsproducten der Benzolderivate (wenigstens der einfacheren) unbekannt, wie daraus hervorgeht, dass Brom sich nie in Para-, sondern in Orthostellung addirt. Mit diesen Resultaten stehen auch die thermischen und optischen Constanten im Einklang [*Stohmann*, J. pr. Ch. [2], 43, 1, 538; 48, 447; *Brühl*, B. 27, 1065].

Ueber etwaige Parabindungen in der Terpenreihe: B. 27, 1916.

Für die Constitution des nicht hydrirten Benzolkerns sind diese Verhältnisse indess nicht ohne Weiteres maassgebend. Nach der schliesslichen Wasserstoffentziehung ist der olefinische (lockere) Charakter der beiden Doppelbindungen nur in wenigen Fällen erhalten geblieben, in anderen hingegen völlig verloren gegangen. Daraus folgt, dass die *Constitution des Benzolkerns anscheinend nicht in allen Benzolderivaten die gleiche*, sondern von der Natur und Stellung der Substituenten abhängig ist, indem diese die Festigkeit des Benzolrings wesentlich beeinflussen. In den lockersten Benzolderivaten, z. B. dem Phloroglucin (s. d.), können drei Doppelbindungen angenommen werden, welche nur wenig fester sind als diejenigen der Fettreihe; die *Kekulé'sche* Formel dürfte für sie ein zutreffendes Symbol bilden. In den festesten Verbindungen, z. B. dem freien Benzol und dessen Carbonsäuren, treten olefinische Bindungen gar nicht in Erscheinung; die vierte Affinität der Kohlenstoffatome ist für unsere Wahrnehmung verschwunden. Dieser Zustand des Benzolkerns findet besser in der *Claus'schen* Formel seinen Ausdruck, mit der einschränkenden Annahme, dass nach Aufhebung einer Parabindung die beiden anderen nicht als solche bestehen bleiben, sondern in olefinische übergehen. Vgl. *Ad. Baeyer*, B. 23, 1285. Aehnliches gilt vielleicht für Pyridin, Thiophen etc. Vgl. zur vorliegenden Frage weiter A. 274, 331; 279, 1.

*Centrische Formel.* An Stelle der Diagonalformel ist öfters die „centrische“ Formel (*Armstrong*, *Baeyer*) discutirt worden, nach welcher die jedesmaligen vierten Kohlenstoffaffinitäten sich nicht in Parabindungen absättigen, sondern nur als nach innen gerichtete Kräfte erscheinen, ohne dass etwas über die Art ihrer gegenseitigen Absättigung ausgedrückt wird.

*Weitere Benzolformeln:* Nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4, 2 und 6, und 3 und 5 (*Prismenformel*, *Ladenburg*, l. c.; A. 172, 331; B. 23, 1007; vgl. hierzu *Baeyer*, B. 19, 1797).

Neuerdings ist auch für gewisse den Benzolderivaten nahestehende Verbindungen eine Constitution wahrscheinlich geworden, nach welcher

zwei Para-Kohlenstoffatome gleichsam brückenartig durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind. Siehe Methylendihydrobenzoesäure, Tropoliden und Terpene.

### Substitutionsregelmässigkeiten und Einfluss der Substituenten auf einander.

1. Ein mehrwerthiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie  $C_6H_4=O$  oder  $C_6H_3\equiv N$  sind nicht bekannt.
2. Bei der Bildung von Biderivaten etc. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chloriren wesentlich Meta-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitriren wesentlich Para-Nitrochlorbenzol. Ueberhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para*-, daneben oft *Ortho*-, nur selten *Meta*-Verbindungen. Hingegen nehmen  $Cl$ ,  $Br$ ,  $J$ ,  $NO_2$ ,  $SO_3H$  zu einer vorhandenen  $NO_2$ ,  $SO_3H$ - oder  $CO_2H$ -gruppe vorwiegend (oder fast ausschliesslich) die *Meta*-stellung ein. Eine hierfür abgeleitete Regel s. B. 25, R. 672.
3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 322, erhöht, der basische Charakter von Amidoverbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so dass diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden (vergl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin). Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung ist von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen *Ortho*- und *Parachlor*- [oder *-brom*-]nitrobenzol,  $C_6H_4Cl(NO_2)$ , durch Erhitzen mit Kalilösung auf  $120^\circ$  in die entsprechenden Nitrophenole,  $C_6H_4(OH)(NO_2)$ , mit Ammoniak auf  $100^\circ$  in die zugehörigen Nitraniline,  $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$ , über, während *Meta-chlor*- (und *-brom*-) nitrobenzol nicht reagiren. Analog tauscht unter den Dinitrobenzolen die *o*-Verbindung durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die anderen nicht.
4. Bei *o-o*-disubstituirten Benzolcarbonsäuren (deren beide zur Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $NO_2$ ,  $Br$  oder  $J$  besetzt sind) wird die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure sowohl, als umgekehrt die Verseifung des gebildeten Esters in mit dem Atom- (resp. Molecular-) Gewicht der Substituenten steigendem

Maasse  
Raume  
B. 27,

1  
sprec  
2  
andere  
genan  
 $C_6H_4O$   
Mon  
to  
ketten

durch  
verthe

den I

mand  
troch  
Stein

(Leuc

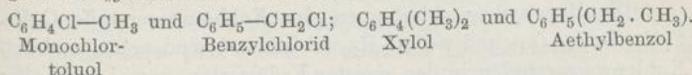
Benz  
Tolu  
o-, m  
Mesit  
Pseud

Maasse erschwert. Das Hinderniss scheint in der stereochemischen Raumerfüllung der Substituenten zu liegen (Esterregel, V. Meyer, B. 27, 1586; 29, 842).

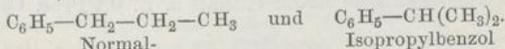
Weitere Isomerien der Benzolderivate.

1. Die Isomerie der Bi-, Tri- etc. -derivate ist S. 325 ff. besprochen worden. Man nennt sie „Ortsisomerie“ oder „Kernisomerie“.

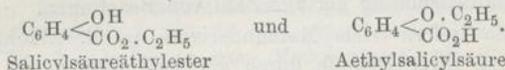
2. Wenn ein Substituent das eine Mal in den Benzolkern, das andere Mal in eine Seitenkette (s. S. 320) tritt, so hat man die sogenannte „gemischte Isomerie“, z. B.:



3. Sind die Seitenketten isomer, so spricht man von „Seitenkettenisomerie“, z. B.:



4. Sind die Atome in den Seitenketten — auch solchen, welche durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebildet sind — ungleich vertheilt, so hat man „Metamerie“ im engeren Sinne, z. B.:



5. Ueber stereochemische Isomerie bei Benzolderivaten, z. B. den Hydrophthalsäuren, s. d. und Baeyer, A. 251, 258.

Vorkommen der Benzolderivate.

Manche Benzolderivate kommen in der Natur vor, so Bittermandelöl, Benzoëssäure, Salicylsäure, andere entstehen bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, speciell der Steinkohlen.

Die trockene Destillation der Steinkohlen liefert: a) Gase (Leuchtgas); b) Gaswasser (Ammoniaksalze etc.); c) Theer; d) Koks.

Der Theer enthält:

- a) Fettkohlenwasserstoffe (in geringer Menge).
- b) Aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders:

Benzol . . . . . $C_6H_6$	Durol u. Isom. $C_{10}H_{14}$	Fluoren . . . . . $C_{13}H_{10}$
Toluol . . . . . $C_7H_8$	Styrol . . . . . $C_8H_8$	Anthracen . . . . . $C_{14}H_{10}$
o-, m-, p-Xylol. $C_8H_{10}$	Naphtalin . . . . . $C_{10}H_8$	Phenanthren . . . . . $C_{14}H_{10}$
Mesitylen . . . . . $C_9H_{12}$	Diphenyl . . . . . $C_{12}H_{10}$	Pyren . . . . . $C_{16}H_{10}$
Pseudocumol . $C_9H_{12}$	Acenaphten . . . . . $C_{12}H_{10}$	Chrysen . . . . . $C_{18}H_{12}$

c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol; Aceton; Benzonitril; Cumaron,  $C_8H_6O$ , und Carbazol,  $C_{12}H_9N$ .

d) Phenole, z. B.:

Phenol oder Carbonsäure . .  $C_6H_6O$ ; o-, m-, p-Kresol . . .  $C_7H_8O$ .

e) Basen:

Pyrrol . . . . $C_4H_5N$	Anilin . . . . $C_6H_7N$	Acridin . . . $C_{13}H_9N$
Pyridin(u.Hom.) $C_5H_5N$	Chinolin(u.Hom.) $C_9H_7N$	

(Siehe „Schultz, Chemie des Steinkohlentheers“, Braunschweig 1886.)

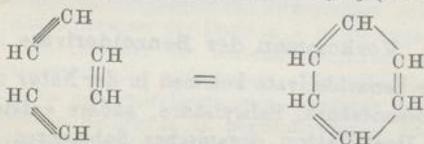
Die Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_8H_{10}$  (m- und p-),  $C_9H_{12}$  (s- und a-) sind neben anderen Kohlenwasserstoffen in den meisten Erdölsorten, zumal im kaukasischen, nachgewiesen worden (J. pr. Ch. (2) 45, 561; vgl. S. 53).

Das amerikanische Erdöl enthält z. B. 0,2 Proc.  $C_9H_{12}$ .

#### Bildungsweisen der Benzolderivate.

Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Reactionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen,  $C_2H_2$ , polymerisirt sich bei beginnender Rothgluth zu Benzol,  $C_6H_6$  (*Berthelot*):



Analog liefert das Allylen,  $C_3H_4$ , beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen,  $C_9H_{12}$ , = 1, 3, 5-Trimethylbenzol,  $C_6H_3(CH_3)_3$ ; das homologe Crotonylen,  $C_4H_6$ , giebt Hexamethylbenzol,  $C_{12}H_{18}$ , =  $C_6(CH_3)_6$ ; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisiren sich unter dem Einfluss des Lichts zu Tribrom- resp. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure u. s. f.

2. *Ketone* bilden durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure unter Condensation (s. S. 151) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (*Kane* 1838), das Aethylmethylketon Triäthylbenzol etc.:

Atom  
ein B  
29, 9

säuren  
vate  
durch  
licher  
B. 20  
steher  
die d  
könne  
verbin  
isome

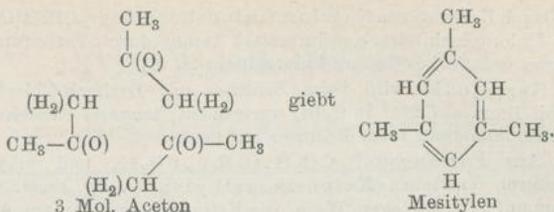


Na  
der Pe

diätl  
acetes  
(s. d.)  
leicht  
überg

( $C_2O_2$ )

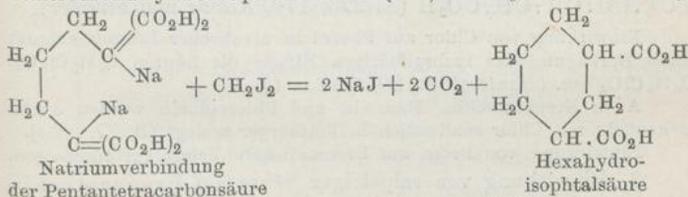
2 M  
Be



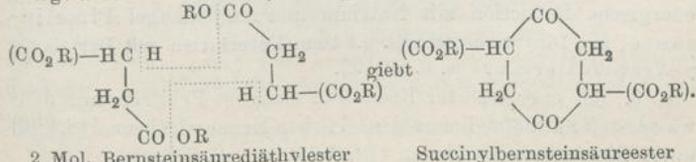
Diese Synthese beruht darauf, dass aus der verdreifachten Atomgruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2-$  unter Austritt dreier Molecüle Wasser ein Benzolkern sich bildet. Ueber den Reactionsverlauf s. a. B. 29, 958.

3. In analoger Reaction werden gewisse 1,2-Diketone, Aldehydsäuren und Ketonaldehyde durch condensirende Mittel in Benzolderivate verwandelt; so geht das Diacetyl,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$  (2 Mol.), durch Alkali in Xylochinon (v. Pechmann, B. 21, 1411), und in ähnlicher Weise  $\beta$ -Oxyacrylsäureester in Trimesinsäure(ester) über (Claisen, B. 20, 2930). Aus 1,5-Diketonen, z. B. Methylendisacetessigester, entstehen durch Salzsäure wie durch Alkali Ketotetrahydrobenzolderivate, die dann leicht zu Benzolabkömmlingen dehydrogenisirt werden können (Knövenagel, A. 281, 36; 288, 321; s. a. B. 26, 876).

4. Durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters entstehen zwei stereoisomere Hexahydroisophtalsäuren (s. d.; Perkin jun., B. 25, R. 159):



5. Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediäthylester (Herrmann, A. 211, 306; B. 16, 1411, oder auf Bromacetessigester, Duisberg) entsteht der sog. „Succinylbernsteinsäureester“ (s. d.), welcher ein „Diketohexamethylen dicarbonsäureester“ ist und leicht in Dioxyterephtalsäureester (s. d.) und in Hydrochinon (s. d.) übergeführt werden kann ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ):

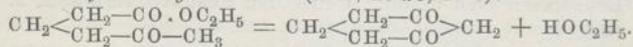


6. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester,  $\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{R})_2$ , entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

7. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , mit Brom auf  $260^\circ$  in  $\text{C}_6\text{Br}_6$  verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf  $300^\circ$ .

8. Aus *Pimelinsäure*,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , und alkylierten Pimelinsäuren entstehen Keto-hexamethylen (s. d.) bzw. dessen Homologe auf ganz analogem Wege, wie Ketopentamethylen aus Adipinsäure (S. 310); A. 275, 361; 278, 100. B. 28, 781; 29, 729.

9. Aus  $\gamma$ -Acetobuttersäureäthylester entsteht mittelst Natriumäthylat *Dihydroresorcin* (s. d.; B. 28, 2348):



10. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*,  $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$ .

11. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxyd-kalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

*Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:*

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. Th. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydirt zu „Trichlorphenomalsäure“, gleich  $\beta$ -Trichloracetylacrylsäure,  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (A. 223, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$  etc. (*Hantzsch*, B. 20, 2780 u. f.).

Auch Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor schliesslich in Fettkörper zerlegt (B. 27, 3364).

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zu Dioxyweinsäure (s. S. 256), von Permanganat auf Phenol zu inactiver Weinsäure und Oxalsäure (*Döbner*, B. 24, 1753).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

5. Aus Salicylsäure und aus Anthranilsäure erhält man durch energische Reduction mit Natrium und Amylalkohol Pimelinsäure; aus Dihydroresorcin (s. d.) beim Ueberhitzen mit Barytlauge  $\gamma$ -Acetobuttersäure (s. o. sub 9.).

6. Bei energischster Reduction (langem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf  $280^\circ$ ) liefert Benzol neben Hexahydrobenzol (S. 326) unter Ringsprengung Hexan (*Berthelot*; vgl. A. 278, 88).

 $\text{C}_6\text{H}_6$  $\text{C}_7\text{H}_8$  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}$

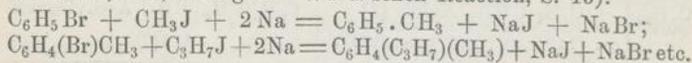
## XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

## A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

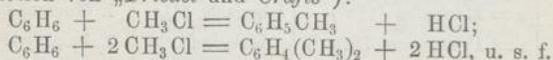
Uebersicht: (.....) = S.-P.; [.....] = Sm.-P.				
$C_6H_6$	$C_6H_6$ Benzol (80°)			
$C_7H_8$	$C_6H_5(CH_3)$ Toluol (110°)			
$C_8H_{10}$	$C_6H_4(CH_3)_2$ Xylol (3) o-: (142°), m-: (137°), p-: (137°)		$C_6H_5(CH_2 \cdot CH_3)$ Aethylbenzol (134°)	
$C_9H_{12}$	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s =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

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

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



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



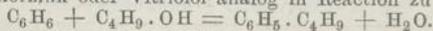
*Diese Reaction ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig.* Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  ist so noch einführbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie  $\text{Al}_2\text{Cl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$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

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

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

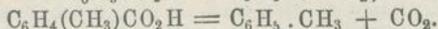
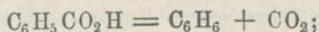
Verwandt mit der *Friedel-Crafts'schen Reaction* ist die *Zincke'sche Zinkstaubreaction* (s. Diphenylmethan).

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

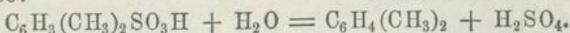


2a. In ähnlicher Weise tritt *N.-Hexylen* mit Benzol durch Vitriolöl direct zu Hexylbenzol zusammen.

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



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



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

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

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

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

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

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

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono-, oder -di-, oder -tri- etc. -carbonsäure [Benzoësäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ ; o-, m-, p-Phtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ ; etc.] übergeführt (s. f. S.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Constitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{12}$  bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , liefert, so muss er drei Seitenketten

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

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

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

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

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

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

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

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

wasse  
Mitte  
(s. S.

nach

prodi  
mal l  
penta  
Weit

wasse

welch  
von C  
chlor  
(s. S.

mit I

bei C  
stoffe:  
B. 23

trirte  
Auf

inge  
sulfid  
säure

arom  
Amid  
Char:  
1190)

gewi

$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ;  
Toluol, = Phenylmethan

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

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

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

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

5. Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , führt die methylierten Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde über (vgl. hierzu B. 23, 1070).

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

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

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

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

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

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

#### Kohlenwasserstoff $\text{C}_6\text{H}_6$ .

**Benzol**,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Entdeckt 1825 von *Faraday*; im Theer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

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

*Kohlenwasserstoff*  $C_7H_8$ .

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

*Kohlenwasserstoffe*  $C_8H_{10}$ .

a) **o-, m-, p-Dimethylbenzol, Xylol**,  $C_6H_4(CH_3)_2$ . Das Steinkohlentheerxylol besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren (70 bis 85 Proc. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation von einander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydirt als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

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

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

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

oxydi  
Salpe  
misch

aus p  
B. 17  
oxydi  
 $C_6H_4$

Entst  
aus S  
Chlor

a)

dung  
Flüs  
Seite  
wird  
prod  
Ann.

theer  
auf C  
zu ti  
(1, 4  
Reac  
Seite

b)  
sind  
c)  
säur

Bron  
aus

durc  
fern

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

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

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

#### Kohlenwasserstoffe $C_9H_{12}$ .

Siehe die Uebersicht. Specieller zu erwähnen sind:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Tetramethylbenzole.** Siehe Uebersicht.

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

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

**Propylmethylbenzole**,  $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$ .

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

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

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

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

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

**B. Hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe.**

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

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

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

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

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

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

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

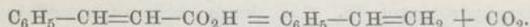
**Dihydrotoluol**,  $C_6H_5(H_2).CH_3$ , und **Hexahydrotoluol**,  $C_6H_5(H_6).CH_3$ , sind bei 107°, resp. 97° siedende Flüssigkeiten. **Hexahydro-m-xylol**,  $C_6H_4(H_6)(CH_3)_2$ , und **Hexahydro-ψ-cumol**,  $C_9H_{18}$ , **Nononaphten**, finden sich im kaukasischen Petroleum. S.-P. 119° resp. 137°.

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

### C. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

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

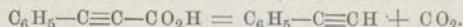
**Styrol**,  $C_6H_5-CH=CH_2$ , findet sich im Steinkohlentheer, wahrscheinlich als Abbauprodukt gewisser Säuren, im Storax (*Styrax officinalis*) und im Saft der Rinde von *Liquidambar orientalis*, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimmtsäure (s. d.) durch Erhitzen (z. B. B. 23, 3269):



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

Ueber Synthese von Anthracen mittelst Styrol s. bei jenem.

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



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

XVIII. Halogensubstitutionsproducte.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zur Reactionsfähigkeit der chlorirten Benzole vgl. S. 334.

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

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

schluss

Benzo

wasser

zusatz

s. a. I

E

holen

Phosp

man

und c

(Sand

perbro

Fluor

kaliu

thüm

bindu

entste

aus n

die I

theor

entste

trisch

Chlor

aus T

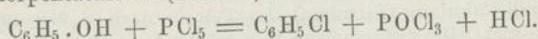
 $C_6H_6$ 

benz

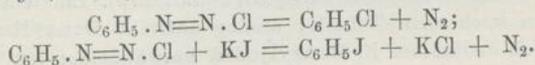
1354)

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

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



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



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

3<sup>a</sup>. Durch Behandeln der primären Hydrazine mit Jod und Jodkalium (B. 20, R. 552).

4. Aus den halogensubstituirten Säuren durch Erhitzen mit Kalk:



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

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

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

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

Jodbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ , ist (indirect) oxydirbar zu Jodosobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JO}$ , und dies zu Jodobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JO}_2$  (Analogon des Nitrobenzols, S. 354), explodirbaren festen Substanzen (B. 25, 3495; 26, 1354); ein Gemenge beider, mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, liefert

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

**Fluorbenzol**,  $C_6H_5Fl$ , ist eine bei  $85^\circ$  siedende Flüssigkeit.

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

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

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

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

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

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

*Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe* bekannt, wie  $\beta$ -Bromstyrol,  $C_6H_5-CBr=CH_2$ ,  $\alpha$ -Bromstyrol,  $C_6H_5-CH=CHBr$ .

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

Bromhexahydrobenzol, Bromhexamethylen,  $C_6H_6Br.H_6$ , und Jodhexahydrobenzol, schwere Oele, S.-P. 162<sup>o</sup> bzw. 180<sup>o</sup>, entstehen aus Hexahydrophenol (s. d.) durch Halogenwasserstoff.

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

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

### XIX. Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe; Nitroverbindungen.

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

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

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

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

## Uebersicht:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bei weiterer Nitrirung des Toluols entstehen:

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

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

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

**Chlor- und Bromnitrobenzole.**

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

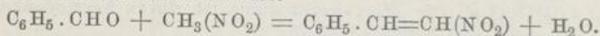
Im **Trinitrochlorbenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ , ist das Chloratom durch den acidificirenden Einfluss der Nitrogruppen so leicht beweglich

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

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

**o-, m- und p-Nitrostyrol**,  $C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$ ; sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

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



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

#### Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzolwasserstoffatoms enthält, ist das

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

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

(Uebersicht siehe auf nebenstehender Seite.)

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

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

Monamine

Diamine etc.

theor.  
Diese  
hohe

Uebersicht:

	Primäre	Secundäre	Tertiäre
	$C_6H_5 \cdot NH_2$ Anilin [—8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ Diphenylamin [54] (302)	$(C_6H_5)_3N$ Triphenylamin (127)
Monamine	$C_6H_4(CH_3)NH_2$ Toluidine o-: m-: p-: (189) (200) [45] (198)	<i>Alkylierte Basen:</i>	
	$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine, z. B. (217)	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ Methylanilin (192)	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$ Dimethylanilin (192)
	$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62]	$C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5$ Aethylanilin (204)	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213)
	$C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: m-: p-: [71] [114] (285) [147]	<i>Nitrosamine:</i>	
	$C_6H_5(CH_2 \cdot NH_2)$ Benzylamin (183)	$(C_6H_5)_2N \cdot NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	<i>Nitrosoderivate:</i> $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$ (?) Nitrosodimethylanilin [85]
Diamine etc.	<i>Säurederivate:</i>		
	$C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5O)$ Acetanilid [114]	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)(C_2H_5O)$ Methylacetanilid [99]	
	$CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235]	$CO(N \cdot C_6H_5)$ Phenylcyanat (163)	
$C_6H_5(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)$ Phenäthylamin (193) etc.	$OS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] etc.	$OS(N \cdot C_6H_5)$ Phenylsenfö (222) etc.	
$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine o- [102] (252) m- [63] (287) p- [147] (267)	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ Amidodimethylanilin (p) [41] (257)		
$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (286)	$C_6H_4(NH_2)(NH \cdot C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]		
$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole	$NH \begin{matrix} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{matrix}$ p-Diamidodiphenylamin [158]		
	$NH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin		

So ist eine ausserordentlich grosse Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich und thatsächlich bekannt (siehe Tabelle). Dieselben sind z. Th. den Stickstoffbasen der Alkoholradicale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärme-

entwicklung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weisse Nebel, destilliren meist unzersetzt u. s. f. Im Allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe  $C_6H_5$  nicht, wie die Alkoholradicale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

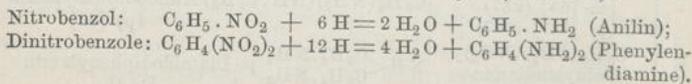
Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine und sind in Wasser leichter löslich.

#### A. Primäre Monamine.

**Isomerien.** Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen z. Th. denjenigen der fetten Amine (s. S. 123). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, dass die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (der Derivate etc.) in Betracht kommen.

**Constitution.** Nach S. 124 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder secundär etc. zu charakterisiren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, er giebt sich sowohl aus den Bildungsweisen (siehe unten) als aus dem Verhalten (S. 360 ff.).

**Bildungsweisen.** 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine etc.) ist diejenige durch *Reduction der Nitroverbindungen* (s. S. 354):

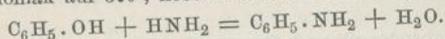


Die Reduction der Nitro- zu Amidoverbindungen, „**Amidierung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch Eintragen in ein Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure (Theorie: B. 27, 1437); öfters auch durch Zink (-staub) und Salz- oder Essigsäure, ferner durch Aluminiumamalgam, durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrirten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser u. s. f.

Schwefelammonium wirkt gemässiger als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. 19, 2161).

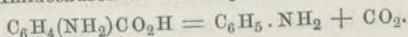
Als Zwischenglieder dieser Reduction erscheinen die Nitrosoverbindungen R—NO und die Hydroxylamine R—NH.OH (s. d.).

2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink*- oder *Chlorcalciumammoniak* auf 300°, neben secundären Basen (*Merz*):

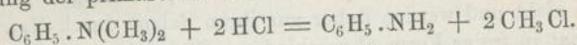


Leichter tritt diese Reaction ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. 19, 1749).

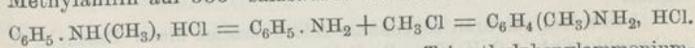
3. Aus *Amidosäuren* durch Abspaltung von Kohlensäure:



4. Aus *secundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradicale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:



Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradical ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:

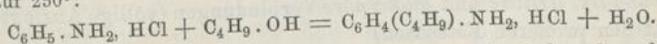


In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ , schliesslich jodwasserstoffsäures Mesidin,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3.\text{NH}_2, \text{HJ}$ .

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaction nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Metastellung zum Amid ein.

4a. Auf gleichem Princip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250°:



5. Bildung von Amidoverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen siehe S. 355.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$  (B. 19, 902).

zen ba-  
weisse  
en sind  
indem  
sitiven,  
len die  
ad Tri-  
ährend  
ter als

prechen  
ner Di-  
omerie-  
olkern,  
ch alle  
der Bi-

a Amin  
Ob die  
et, er-  
as dem

se der  
t die-

lin);  
nylen-  
amine).

mid-  
ragen  
iure,  
hamp)

Zink  
nium-  
irriten

7. Ein Ersatz der Carboxyl- durch die Aminogruppe ist auf dem Umweg über Hydrazid, Azid und Urethan möglich (B. 27, 781).

8. Durch Erhitzen von Chlorbenzol etc. mit Ammoniak können die aromatischen Amine nicht erhalten werden (s. S. 349). Das Benzylamin aber und analoge Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden.

Entsprechendes gilt auch für secundäre und tertiäre Basen dieser Art.

**Eigenschaften.** Die primären Monamine sind theils flüssige, theils feste und schön krystallisirte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1:31), die Homologen weniger.

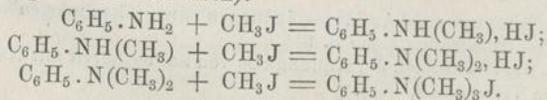
**Verhalten.** 1. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisirende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indess nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existiren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B.  $2(C_6H_7N, HCl) + PtCl_4$ ] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink u. s. f. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolirung der Basen geeignet.

Ausserdem existiren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink,  $2C_6H_7N + ZnCl_2$ .

2. Beim Erhitzen von Anilin mit Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von  $C_6H_5NHK$  und  $C_6H_5NK_2$ . Diese Verbindungen („Anilinkalium“) geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

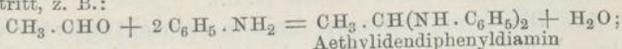
3. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Halogene s. S. 389 und 368.

4. Durch *Methyljodid* etc. (ferner *Benzylchlorid*) entstehen *secundäre*, *tertiäre* und *quaternäre* Verbindungen (völlige Analogie mit den primären Fettbasen):

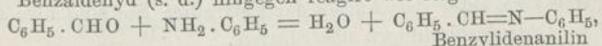


Aus den jodwasserstoffsäuren Salzen der secundären und tertiären Basen werden diese durch Natron in Freiheit gesetzt, zur Gewinnung der Ammoniumbasen hingegen muss man feuchtes Silberoxyd verwenden (s. S. 125). — Weiteres s. u.

5. Aldehyde reagieren mit den primären Basen unter Wasseraustritt, z. B.:

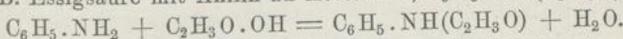


Benzaldehyd (s. d.) hingegen reagiert wie folgt:

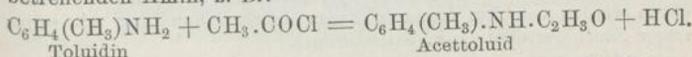


Auch mit fetten Aldehyden sind Condensationsproducte der letzteren Art zu erhalten (sog. Schiff'sche Basen); sie polymerisiren sich aber leicht (s. S. 367 und v. Miller, *Plöchl*, B. 25, 2020).

6. Wie die Säuren mit Ammoniak Säureamide bilden, so können sie mit Anilin etc. zu Säure, „aniliden“ zusammentreten, z. B. Essigsäure mit Anilin zu Acetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ :



Diese Anilide können als acetylrte etc. Amine oder aber als phenylrte etc. Amide betrachtet werden; letzterer Auffassung entspricht die Schreibweise  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Sie sind in ihrem chemischen Verhalten den gewöhnlichen Säureamiden, speciell den alkylirten Amidn (s. S. 188), vollkommen analog, werden also durch Alkalien wieder in ihre Componenten gespalten und entstehen auch nach analogen Methoden, z. B. beim Erhitzen der Säure, oder besser ihres Anhydrides oder Chlorides mit dem betreffenden Amin, z. B.:



7. Durch Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali geben die primären Basen wie jene der Fettreihe betäubend riechende Isonitrile, Carbylamine (vgl. S. 119). Beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff entstehen Sulfoharnstoffe, und aus diesen durch Phosphorsäure Senföle (s. S. 124 und 285).

8. Durch salpetrige Säure werden die primären rein aromatischen Amine (vgl. u. 10.) in saurer Lösung in Diazoverbindungen (s. d.), bei Abwesenheit von Säure in Diazoamidverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Diazoverbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Phenole über, so dass indirect  $\text{NH}_2$  gegen OH austauschbar ist, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe direct der Fall ist. Durch

uf dem  
oniak  
. 349).  
e die  
rchaus  
ltigen

er Art.  
ssige,  
einem  
ie be-  
eruch.  
logen

stalli-  
Mit  
sich  
ium-  
ium-  
Mit  
aders  
chlor-  
salze  
ge-

z. B.

wird  
und  
rom-  
fort.  
und

ehen  
ogie

Erwärmen der Amine mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminiert“, d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsproducte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz etc. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin giebt Fuchsin (s. d.).

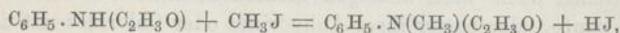
10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. nicht in Diazoverbindungen überführbar.

### B. Secundäre Monamine.

Man hat zu unterscheiden: „rein aromatische“ secundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den „gemischten“ secundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radical der Fettreihe enthalten.

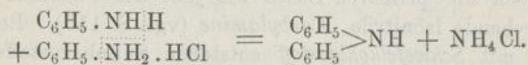
**Bildungsweisen.** 1. Gemischte secundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit Jodmethyl etc. (Hofmann), s. S. 360.

Die Reaction bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradicals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl etc. auf die acetylierten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, Hepp), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:



und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die secundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische secundäre Amine entstehen durch Erhitzen der primären Basen mit ihren salzsauren Salzen:



Auch „unsymmetrische“ Basen (mit zwei verschiedenen Radicalen) sind so dargestellt worden.

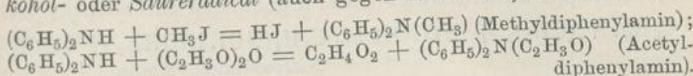
3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. 17, 2639) und

4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 360).

**Verhalten.** 1. Die gemischten secundären Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 358).

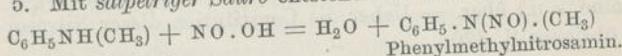
2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 359.

3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol-* oder *Säureradical* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:



4. Die secundären Basen geben weder Isonitril- noch Senfölsreactionen (s. S. 124).

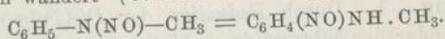
5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 124):



Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Oele, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die secundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reduktionsmittel Hydrazine (s. S. 128) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der secundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, secundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Oele ausgefällt werden.

Digerirt man die Nitrosamine mit (alkoholischer) Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert“ (O. Fischer und Hepp, B. 19, 2991; 20, 1247):

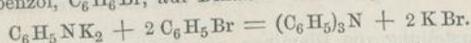


### C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

**Bildungsweisen.** 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylierung* der primären oder secundären Basen (s. S. 360). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

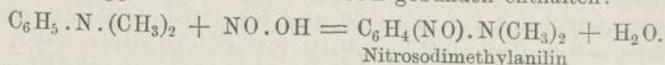
2. Triphenylamin (rein arom. Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , auf Dikaliumanilin (vgl. S. 360):



**Verhalten.** 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senföle, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiären aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:



(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduction in Amidoverbindungen (Diamine, s. u.) über. — Ueber die Constitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 370.

#### D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ , z. B. ist eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind im Stande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

#### E. Diamine, Triamine etc.

**Bildung.** 1. Durch *Reduction* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido-*verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , siehe Tab. S. 357. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 368) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduction von zweifach nitrirtem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein secundäres oder tertiäres, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}(\text{CH}_3)_2$ ] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit salzs. *Diazobenzol* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt und diesen durch Reduction *spaltet* (siehe bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidverbindungen darstellbar.

3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: siehe Amidodimethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ .

4. Alkylierte Orthodiamine entstehen durch die sog. Semidin-Umlagerung aus gewissen Hydrazoverbindungen (s. d.).

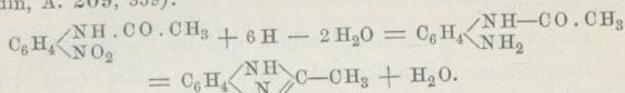
**Verhalten.** Die Diamine und Polyamine sind meist feste, in Tafeln oder Blättchen krystallisirende, unzersetzt destillirende

Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, leicht löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen. Der leichten Oxydirbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrothe, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die drei isomeren Arten von Diaminen unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) Orthodiamine. 1. Oxydation mit Eisenchlorid führt zu (roth gefärbten) Diamidophenazinen (siehe o-Phenylendiamin).

2. Die Monoacylverbindungen der o-Diamine gehen durch innere Anhydridbildung unter Ringschliessung in Derivate des Imidazols (A. 273, 269), sog. „Benzimidazole“ oder „Anhydrobasen“, über. So entsteht bei der Reduction von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure Methylbenzimidazol, das auch als Derivat des Aethenylamidins,  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  betrachtet werden kann (daher Phenyläthenylamidin, A. 209, 339):



Auch beim directen Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen Aldehyden und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaction ein, es entstehen ebenfalls Benzimidazolderivate, die sog. Aldehydinbasen (Ladenburg, B. 11, 590; 19, 2025; s. ferner 27, 2187) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.

4. Glyoxal und manche  $\alpha$ -Diketone geben mit o-Diaminen Chinoxalin (s. d.) und Derivate, analog ferner  $\alpha$ -Ketonalkohole, z. B. Benzoïn, Dihydrochinoxaline. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (A. 221, 1).

5. Salpetrige Säure führt die o-Diamine in die sog. Azimidoverbindungen über, z. B. das o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, = Amidoazophenylen,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}$  (B. 9, 219, 1524; 15, 1878, 2195; 19, 1757).

b) Metadiamidobasen. 1. Durch salpetrige Säure (selbst Spuren) entstehen gelbbraune Farbstoffe (siehe Bismarckbraun).

2. Mit Diazobenzolchlorid entstehen Azofarbstoffe (s. Chrysoidin).

3. Mit Nitrosodimethylanilin, oder beim Zusammenoxydiren mit Para-Diaminen entstehen blaue, beim darauf folgenden Kochen rothe Farbstoffe (s. Toluylroth).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. 221, 1).

c) **Paradiamidverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*,  $C_6H_4O_2$  (s. d.), resp. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter, saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* resp. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thio-diphenylamingruppe.

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin oder einem Meta-Diamin entstehen Indamine (s. d.).

#### *Anilin.*

**Anilin, Amidobenzol, Phenylamin**,  $C_6H_5.NH_2$  (s. S. 356).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Krystallin“), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer („Kyanol“); wurde von *Fritsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin“), von *Zinin* 1842 durch Reduction von Nitrobenzol („Benzidam“) dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

*Vorkommen* im Steinkohlentheer und im Knochenöl.

*Darstellung.* Fabrikmässig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schliesslich verharzt. S.-P. 183°. Specif. Gew. (0°) = 1,036. Löst sich in 31 Thln. Wasser. Brennt mit russender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer als Ammoniak. Die Salze reagiren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht worden. Oxydation in alkalischer Lösung (durch Permanganat z. B.) führt zu Azobenzol; durch Wasserstoffsperoxyd oder Permanganat entsteht auch etwas Nitrobenzol. Mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin,  $C_{18}H_{15}N_3$  (?) (ein violetter Farbstoff), desgleichen unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrobenzols. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend violett gefärbt (empfindliche Reaction). Die

Lösun-  
erst re  
saurer  
Nieder  
(s. d.)  
zu Fu  
minen  
(  
saurer  
Säure  
von S  
conc.  
lin.  
hitzen  
Austr  
kannt  
wissen  
zu Di

sich  
bar.  
schw  
(C<sub>6</sub>E  
Blät

eine  
wurd

stitu  
dre  
stell  
inde  
verv  
säch  
mar  
Die  
z. F  
dur

Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst roth, dann blau. Kaliumbichromatlösung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen, dann schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist oxydirbar zu Fuchsin, Mauvanilin etc.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.). Vgl. auch bei „Induline“.

Chlor (s. unten) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlor-saures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: siehe Diazverbindungen; von Salpetersäure: siehe Nitranilin; von Schwefelsäure: siehe Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum Chino-lin. Kochen mit Schwefel bildet Thioanilin,  $(C_6H_4.NH_2)_2S$ ; Erhitzen mit Harnstoff Diphenylharnstoff,  $CO(NHC_6H_5)_2$ , unter Austritt von Ammoniak. *Zu letzterer Reaction sind viele Analoga be-kannt.*

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht unter ge-wissen Bedingungen „Anhydro-formaldehydanilin“,  $[C_6H_5-N=CH_2]_x$ , (weisse Krystalle), welches sich mit weiterem Anilin durch Salzsäure zu Diamidodiphenylmethan (s. d.) condensirt.

*Salze.* Salzsaures Anilin,  $C_6H_5.NH_2, HCl$ : grosse weisse Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillir-bar. — Anilinsulfat,  $(C_6H_7N)_2, H_2SO_4$ : schöne weisse, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter. — Salzsaures Anilin-Platinchlorid,  $(C_6H_7N, HCl)_2, PtCl_4$ : gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. — Ein Reductionsproduct des Anilins, das

Aminohexahydrobenzol, Hexamethylenamin,  $C_6H_5.NH_2.H_6$ , eine farblose, stark basische, coniinartig riechende Flüssigkeit, S.-P. 134<sup>o</sup>, wurde aus Keto-hexahydrobenzol (s. d.) dargestellt (Baeyer, A. 278, 103).

#### *Substitutionsproducte des Anilins.*

Anilin wird durch Halogene weit leichter wie Benzol substituirt, so dass durch Chlor oder Brom in wässriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von Monochlor-(brom)-anilin „schützt“ man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässriger Suspension haupt-sächlich in p-Chlor-acetanilid übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weisse Krystalle, Sm.-P. 71<sup>o</sup>, S.-P. 231<sup>o</sup>). Die o- und m-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirect dar, z. B. durch Reduction von o- oder m-Chlor-(Brom)-nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom)-anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den

o-Verbindungen. Das ( $\alpha$ -)Trichloranilin,  $C_6H_2Cl_3(NH_2)$  (Krystalle, unzersetzt flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. — o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins:  $NH_2:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:6$ ; m-Chloranilin aber kann auch in Tetra- und Pentachloranilin übergeführt werden.

Die Bromaniline verhalten sich durchweg ähnlich.

#### Nitraniline.

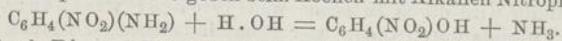
Anilin wird von conc. Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen wie Benzol. Zur Bildung der Mononitroproducte muss man das Anilin (wie oben) „schützen“, was durch Verwendung seiner Acetyl- oder Oxalylverbindung, oder durch Nitriren bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, am wenigsten die o-Verbindung. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen o- und überwiegend p-Nitracetanilid,  $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$ , welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Aether der entsprechenden o- und p-Nitrophenole,  $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$ , oder dieser Nitrophenole selbst (B. 19, 1749) mit Ammoniak auf  $180^\circ$ . o-Nitranilin wird ferner dargestellt durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure (B. 19, 985).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinitrobenzolen durch partielle Reduction erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tab. S. 357) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduction gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitraniline geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:



Auch Di- und Trinitranilin sind bekannt; letzteres, das **Pikramid**,  $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$  (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188<sup>o</sup>), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure,  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vergl. S. 334.

*Sulfosäuren des Anilins* siehe bei „Sulfosäuren“.

#### Alkylirte Aniline.

**Methylanilin**,  $C_6H_5NH.(CH_3)$  (*Hofmann*), aus technischem Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol)

durch  
wonn  
riecht

lösung

ferner  
aroma  
destill  
mann  
und S  
lauge  
ist al  
thümi

basis  
sind  
schon  
latio  
nium  
schw  
p-St  
salpe  
daher  
vielf  
alde  
chlo  
zu M  
grü  
führ

bilde  
Salz  
blau  
oder  
(Sm  
dure  
Wa  
anil  
Nitu

s. u

durch Vermittelung seines Nitrosamins oder auch nach S. 362 gewonnen (s. B. 10, 327, 588), ist etwas leichter wie Wasser; riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht krystallisierbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Uebergang in p-Toluidin: S. 359.

**Methylanilin-nitrosamin**,  $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$  (Bildung s. o.; ferner durch Methylierung von Phenylnitrosamin, s. d.), ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillierbares Oel ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die „*Liebermann'sche (Nitroso-) Reaction*“, indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung giebt. *Diese Reaction ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigen thümlich* (siehe B. 15, 1529).

**Dimethylanilin**,  $C_6H_5.N(CH_3)_2$  (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel. Seine Salze sind nicht krystallisierbar. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu  $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$ , welches durch Destillation wieder in die Componenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 364. Chlorkalk färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu  $N(CH_3)_2$  in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 363); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyden etc. vielfach zu complicirteren Substanzen zusammen, so mit Formaldehyd zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan; mit Carbonylchlorid,  $COCl_2$ , zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) resp. zu Methylviolett (s. d.); mit Benzaldehyd zu Leukomalachitgrün (s. d.) u. s. f. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in Methylviolett über.

**p-Nitrosodimethylanilin**,  $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$  (Constit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P.  $85^0$ ; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin etc.). Wird durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyanalkalium zu p-Nitrodimehtylanilin,  $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$  (Sm.-P.  $162^0$ ), oxydirt (welches man auch direct neben der m-Verbindung durch Nitriren von Dimethylanilin gewinnt), und durch nascirenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 373) gehörende Amidodimethylanilin,  $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$ , verwandelt. Kochen mit Natron führt Nitrosodimethylanilin in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: **p-Nitrosoanilin**,  $C_6H_4(NO)(NH_2)$  (Constit. s. u.), blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat

auf Nitrosophenol entsteht (B. 20, 2471), und *p*-Nitrosomonomethylanilin,  $C_6H_4(NO)(NH \cdot CH_3)$  (Constit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 363).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{N} \end{matrix} \cdot OH$ ; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. 20, 532, 1569):  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \cdot OH \\ \text{N} \end{matrix} (CH_3)_2 Cl$  (salzsaures Salz) und  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} > O \\ \text{N} \end{matrix} (CH_3)_2$  (freie Base). Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

#### Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin,  $(C_6H_5)_2NH$  (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende, weisse Blätter von brennendem, aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Ligroin leicht löslich. Das salzsaure Salz,  $C_{12}H_{11}N \cdot HCl$  (s. S. 358), ein weisses Krystallmehl, bläut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaction auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Dient zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das Diphenylnitrosamin,  $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ , mittelst Aethylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das *o*-*p*-Dinitrodiphenylamin,  $(C_6H_4 \cdot NO_2)_2NH$ , bildet rothe Nadeln, die analoge *p*-Verbindung gelbe Prismen. Hexanitrodiphenylamin,  $C_{12}H_5(NO_2)_6N$ , bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidificirender Einfluss der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniumsalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Ueber Amido- (und Oxy-)verbindungen des Diphenylamins (Tab. S. 357) und daraus derivirende Farbstoffe siehe bei Chinonen (Indamine etc.) und auch bei Safranin.

Durch Methylierung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) Methylidiphenylamin,  $(C_6H_5)_2N \cdot CH_3$ .

Thiodiphenylamin,  $C_{12}H_9NS$ ,  $= NH \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} S$ , entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180°. Unzersetzt destillirbar.

Triphenylamin,  $N(C_6H_5)_3$ , bildet grosse Tafeln. Siehe S. 358.

#### Säurederivate des Anilins, Anilide.

Phenylsulfaminsäure,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot (SO_3H)$ , ist der Typus der noch wenig bekannten organischen Sulfaminsäuren,  $SO_2 \begin{matrix} OH \\ NR_2 \end{matrix}$ , welche

aus der  
anhyd  
freien  
die Sal  
bestän

F  
darstel  
 $C_6H_5 \cdot$   
salz n  
S. 191

A  
mehr  
wirku  
Natro

S  
in he  
Leicht  
febrin  
ersetzt  
(s. S.  
setzt

J  
anilid  
Krysta  
und  
Phosp  
durch  
Mittel

abkö  
sind  
man  
ersetzt  
lirter

essigs

Anilid

aus den Aminen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder -anhydrid in der Kälte entstehen, z. B. in Chloroformlösung. Die freien Säuren sind sehr unbeständig, ähnlich der Aethylschwefelsäure; die Salze, z. B. phenylsulfaminsaurer Baryt,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3]_2\text{Ba}$ , beständiger und krystallisirbar. Vgl. B. 23, 1653; 24, 360; 27, 1241.

**Formanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{CHO})$ , aus Anilin und Ameisensäure darstellbar, giebt zweierlei Alkylderivate:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{NCH}_3) \cdot \text{CHO}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{CH}(\text{OCH}_3)$ , je nachdem man sein Natrium- oder sein Silbersalz mit Alkyljodid behandelt (vgl. die Tautomerie der Säureamide S. 191; ferner B. 23, R. 659; A. 287, 360).

**Acetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ . Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (B. 23, 2962) darstellbar.

Schöne weisse Prismen, vom Sm.-P. 115° und S.-P. 304°, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 361). Findet als Fiebermittel, „*Antifebrin*“, Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des krystallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 189),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , das von Wasser wieder zersetzt wird.

**Diacetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , entsteht aus Anilin oder Acetanilid durch energische Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid. Krystalle, Sm.-P. 37°. Zerfällt durch Verseifung leicht in Acetanilid und Essigsäure. — Aus Acetanilid entsteht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid

**Thioacetanilid**,  $\text{CH}_3\text{—CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  (analog Acetothiamid, S. 192); durch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.)

**Methylacetanilid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , *Eucalgin*, soll als Mittel gegen Kopfschmerz verwendet werden. Weisse Nadeln.

In fast allen Verbindungen der *Fettreihe*, welche *Ammoniak*-abkömmlinge von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, kann man letzteren (meist indirect, z. Th. oder ganz) gegen Phenyl ersetzen. Dadurch entsteht eine ausnehmend grosse Zahl phenylirter (auch tolylirter, xylylirter etc.) Verbindungen, z. B.:

**Phenylglycocoll**, *Phenylglycin*  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ , aus Chlor-

essigsäure und Anilin; giebt beim Schmelzen mit Alkali Indigo (s. d.);

**Phenylimidobuttersäure**,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ , aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

**Carbanilid**,  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 278);

**Phenylecyanat**,  $\text{CO:N.C}_6\text{H}_5$ , aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, zu Thränen reizende, den Cyansäureestern ganz analoge Flüssigkeit);

**Phenylsenföhl**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:CS}$  (S.-P. 222<sup>o</sup>), von Senföhlcharakter;

**Diphenylsulfoharnstoff**,  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154<sup>o</sup>; wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phenylsenföhl und Anilin gespalten);

**Mono-, Tri- und Tetraphenylsulfoharnstoff**; phenylirte Guanidine u. s. f. Siehe auch Tab. S. 357.

*Homologe des Anilins* (siehe Tab. S. 357).

1. Die drei *Toluidine*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)$ , entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 355). *p-Toluidin* (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, *o-Toluidin* flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlentheeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol giebt bei der Reduction ein Gemisch von *o-* und *p-* neben wenig *m-Toluidin*; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des *p-Toluidinoxalats* von einander zu trennen (s. a. z. B. B. 16, 908).

Das *m-Toluidin* (flüssig) lässt sich aus *m-Nitrotoluol* oder *m-Nitrobenzaldehyd* darstellen (s. z. B. B. 15, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200<sup>o</sup>); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (*o-*: 107<sup>o</sup>, *p-*: 147<sup>o</sup>, *m-*: 65<sup>o</sup>), und letztere dadurch für die Charakterisirung der Toluidine von Wichtigkeit.

*o-Toluidin* wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das *p-Toluidin*. Ueberführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydiren und so zu *Amidobenzoësäure* gelangen, während die Amidverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. S. 374) übergeführt werden.

Verbindungen, wie *Methyl- und Dimethyl-p-Toluidin*, *Acetoluid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3).\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ , *Ditolylamin*,  $\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\}_2\text{NH}$ , *Tolylphenylamin*,  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)$ , *Nitrotoluidine*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , etc. sind in grosser Zahl dargestellt, und den entsprechenden Phenylverbindungen ähnlich.

**Tetrahydro-m-Toluidin**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3.\text{NH}_2.\text{H}_4$ , S.-P. 154<sup>o</sup>, eine starke Base von ammoniak- und campherartigem Geruch, ist synthetisch aus Methylen-bis-acetessigester erhalten worden (s. d.; A. 281, 101).

2. **Benzylamin**,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2.\text{NH}_2$ , das alkoholische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Entsteht (neben

Di- u  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-  
Benza  
Flüssi  
analog  
betra  
;  
isomer  
Amid  
die fi  
und 2  
darun  
und 1  
stoffe

salzsa  
saure  
Cum  
Sm.-P  
1:3:  
stellu

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Tetra  
nidin  
amid

ist d  
tion  
Säur  
petri  
erka  
1863  
stoff  
Farb  
verb  
(s. d.  
anil  
des  
mit  
lich  
(Gr

Di- und Tribenzylamin) durch Erhitzen von Benzylchlorid,  $C_6H_5-CH_2Cl$ , mit Ammoniak; besser bei der Reduction des Benzaldehyd-phenylhydrazons (B. 19, 1928). Farblose basische Flüssigkeit, S.-P. 183°. Sein Verhalten (s. S. 360) ist durchaus analog dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. *Xylidine*,  $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$ , können der Theorie nach in sechs isomeren Modificationen existiren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol**,  $(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4)$ , ist fest (Sm.-P. 49°), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226°. Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin**,  $(CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$ , S.-P. 212°, und **Paraxylidin** (1:4:2); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. *Amidotrimethylbenzole*,  $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ . Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf etwa 300° entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das  $\psi$ -(**Pseudo-**)**Cumidin** (*Amidopseudocumol*,  $CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5$ , Sm.-P. 63°, S.-P. 235°) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Constitution 1:3:5:2; fl.; S.-P. 230°). Das  $\psi$ -Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol**,  $C_6H_4(NH_2).(C_2H_5)$ , und **Amidopropylbenzol**,  $C_6H_4(NH_2).(C_3H_7)$ .

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol**,  $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$ ; **Tetramethylamidobenzole**,  $C_6H(CH_3)_4.NH_2$  (*Amidodurool*, *Prehnidin*); **m-Isocymidin**,  $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$ , und **Pentamethylamidobenzol**,  $C_6(CH_3)_5.NH_2$ .

#### *Diamine und Polyamine* (s. a. S. 364).

1. Unter den **Phenylendiaminen**,  $C_6H_4(NH_2)_2$  (s. Tab. S. 357), ist die **Meta**-verbindung (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduction von m-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. 14, 1015). Das **Para-Phenylendiamin** (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weisse Tafeln) giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. d.). Ein Gemisch der Para- mit der Meta-verbindung liefert bei der Oxydation schliesslich ein Diamidophenazin (s. d.). Sein unsymmetrisches Dimethylderivat, das **p-Amidodimethylanilin**,  $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ , nach S. 369 und auch durch Reduction des Azofarbstoffs Helianthin (S. 385) darstellbar (B. 16, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Methylenblau (empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho-Phenylendiamin** (*Griess* 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin

(s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. 23, 841. Ein p-Diamidohexamethylen ist bekannt (B. 22, 2168).

2. Das o-p-Toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1:2:4) ist als m-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 355) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das m-p-Toluyldiamin,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  (1:3:4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

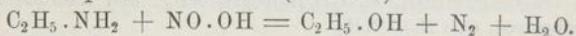
3. Homolog sind die Xylyldiamine,  $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$ .

4. Tetramidobenzole,  $C_6H_2(NH_2)_4$ , siehe S. 364; B. 20, 328; 22, 1648; 23, 2815; 25, 283, und Pentamidobenzol,  $C_6H(NH_2)_5$ , siehe B. 26, 2304, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

## XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine.

### A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstände (s. S. 124):



Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 375) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von P. Griess (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. 121, 257; 137, 39).

**Bildung.** Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol,  $(C_6H_5N_2) \cdot NO_3$ , gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazo-

benz  
(so w

]

saure

Diazo

saure

Dopp

Diam

salzsa

ständ

sonde

und

Natri

und

Schw

Lösun

einwi

dung

eine

förm

Ami

Sinn

auch

For

Alk

Wa

Wa

benzol (S. 377), scheint die Formel  $(C_6H_5 \cdot N_2) \cdot OH$  zu besitzen (so wie dem Salz  $KNO_3$  die Base  $KOH$  entspricht).

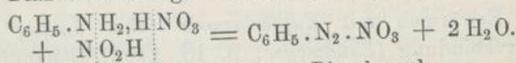
In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem etc. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols, z. B. salzsaures Diazobenzol,  $C_6H_5N_2 \cdot Cl$ , schwefelsaures Diazobenzol,  $(C_6H_5N_2) \cdot SO_4H$ . Auch  $PtCl_4$ -,  $AuCl_3$ - etc. Doppelsalze existiren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. giebt das p-Toluidin salzsaures (etc.) Diazotoluol,  $C_6H_4(CH_3)N_2 \cdot Cl$  etc.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodirbarkeit nicht in fester Form isolirt, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und lässt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufliessen. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, und es darf keine nennenswerthe Stickstoffentwicklung eintreten.

Man behandelt auch wohl die Amidoverbindung, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure, oder lässt (in alkoholischer Lösung) Amyl- oder Aethylnitrit bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken.

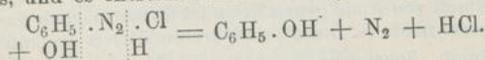
Die Diazoverbindungen entstehen nach folgender Gleichung:



salpetersaures Anilin      salpeters. Diazobenzol

Man nennt die Ueberführung von Amido- in Diazo-Verbindungen „Diazotiren“.

**Verhalten.** 1. Gegen Wasser. Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 390), z. B.:



Diese sehr allgemein anwendbare Reaction gestattet also, Amid gegen Hydroxyl auszutauschen.

Der Begriff des „Diazotirens“ wird zuweilen in dem erweiterten Sinn gebraucht, dass er ausser dem eigentlichen Diazotiren (s. v. S.) auch die sub 1. besprochene, wie die folgenden Reactionen mit einschliesst.

2. Gegen Alkohol. Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so wird die Diazogruppe meist durch Wasserstoff ersetzt. Der Alkohol giebt hierbei zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über:

(s. d.)  
n ist

st als  
duols  
Das  
esten  
ifung

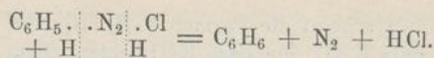
328;  
siehe  
ader-

le

eihe  
ter-  
wer-  
dass

ung  
birte  
en,  
Be-  
eckt

rem  
so  
aus  
eln  
fällt  
dig,  
met  
aufs  
zo-



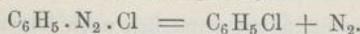
Auf diese Weise ist man im Stande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe*, aus einem Benzolderivat zu eliminieren.

In mehreren Fällen tritt statt dieser Reaction ein Austausch der Diazogruppe gegen den Alkoholrest  $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ein unter Bildung von Aethyläthern von Phenolen; z. B. entstehen aus gechlorten Toluidinen statt Chlortoluolen gechlorte Kresoläthyläther (B. 17, 2703; 22, R. 658).

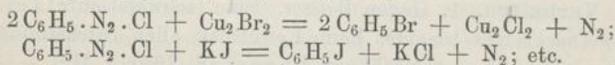
2<sup>a</sup>. In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung (vgl. hierzu B. 22, R. 741 und sub 8<sup>a</sup>).

Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (*Baeyer*, B. 18, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (*Sandmeyer*, B. 17, 1633; vgl. a. B. 23, 1218, 1628; A. 272, 143) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure, oder mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupferpulver):



4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Bromverbindung (*Sandmeyer*, B. 18, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) oft in eine Jodverbindung über; Anwendung von *Cyankupfer* gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. 17, 2650):



Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Kochen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. 15, 1683); ferner bei Gegenwart von Kupferoxydul durch salpetrige Säure Nitrobenzol (s. S. 354), durch schwefelige Säure Benzolsulfosäure, durch Rhodanwasserstoff Rhodanbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SCN}$ , durch Cyansäure Phenylcyanat, durch Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyl etc. (vgl. B. 23, 738, 1218, 1454, 1628; 25, 1086; 26, 1996).

Diese Reactionen, von welchen man Nr. 1 bis 4 unter dem Namen *Griess'sche Reaction* zusammenfasst, sind ein ausserordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- resp. Amidgruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung*.

So  
und des  
auch de

6.

secund

Gegen

verbi

bindu

stehen

$\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$

A

Reactio

(siehe

m-Pher

(orange

Diazoa

Essigsä

7

zunäcl

trirter

diazov

Salze

Azofa

in die

C

diejeni

durch

Säuren

die Sä

8

*Nitros*

Glatte

amins

8

mit Z

einige

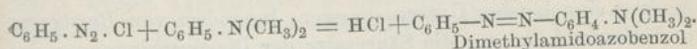
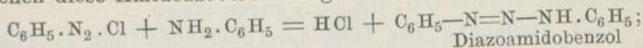
in alk

aus

$\text{C}_6\text{H}_5$

Soweit sie, wie bei Nr. 3 bis 5, unter dem Einfluss von Kupferoxydul und dessen Salzen oder von Kupferpulver verlaufen, führen sie speciell auch den Namen „Sandmeyer'sche Reaction“.

6. Lässt man eine Diazoverbindung auf ein *primäres* oder *secundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen Diazoamidoverbindungen (S. 379), welche leicht in Amidoazoverbindungen (S. 383) übergehen. Mit *tertiären Aminen* entstehen diese Amidoazoverbindungen direct:



Auch mit den *m-Diaminen*, sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaction ein, in letzterem Falle entstehen Oxyazoverbindungen (siehe S. 383). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf *m-Phenylendiamin* oder  $\beta$ -Naphthol (s. d.) eintretende Bildung von (orangerothem) Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaction auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Mitwirkung von Essigsäure.

7. Durch starke Alkalien gehen viele Diazoverbindungen zunächst in Alkalisalze über, welche beim Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge sich in die Alkalisalze der isomeren Isodiazoverbindungen,  $\text{R}-\text{N}_2\text{OK}$  (*Nitrosamine*), umwandeln. Letztere Salze sind sehr beständig und zeigen nicht die sub 5. besprochene Azofarbstoffbildung mit Phenolen etc., werden aber durch Säuren in die Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Gewisse Diazoverbindungen mit negativen Substituenten, z. B. diejenige des *p-Nitranilins*, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien in Nitrosaminsalze übergeführt, welche mit schwachen Säuren zunächst in die freien Nitrosamine ( $\text{R}-\text{N}_2\text{OH}$ ) und dann in die Säure-Salze der Diazoverbindungen übergehen.

8. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung liefert Diazobenzol u. a. *Nitrosobenzol* (S. 356) und viel *Phenylnitramin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$ . Glatter entsteht letzteres durch alkalische Oxydation des Phenylnitrosamins (s. o.) B. 26, 471 ff.; 27, 584, 915.

8<sup>a</sup>. Durch vorsichtige Reduction der Diazoverbindungen, z. B. mit Zinnchlorür, erhält man die *Hydrazine* (s. d.).

9. Mit Körpern, welche die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CO}$  enthalten (und einigen, diesen nahestehenden, B. 27, 147), verbindet sich Diazobenzol in alkalischer Lösung unter Wasseraustritt, indem *Hydrazone* entstehen; aus Aceton z. B. das Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$  (B. 25, 2793).

Aus Malonsäure entsteht durch Diazobenzol sog. *Formazylwasserstoff*,  $C_6H_5N=N-CH=N-NHC_6H_5$ , gleichzeitig Azokörper und Hydrazon (B. 25, 3175, 3201; 27, 320, 1679).

10. Lichtempfindliche Diazoverbindungen sind zur Anwendung in der Photographie vorgeschlagen worden (B. 23, 3131).

**Constitution.** Für die Diazoverbindungen hat man auf Grund ihrer Reducirbarkeit zu Hydrazinen und ihres Ueberganges in Azofarbstoffe (von der Constitution  $R-N=N-R'$ , s. u.) bis vor Kurzem allgemein die *Kekulé'sche* Formel  $C_6H_5-N=N-X$  ( $X = \text{Säurerest oder OH, OK etc.}$ ) angenommen.

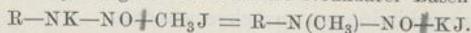
Seit Auffindung der Isodiazoverbindungen und in Folge neuerer eingehenden Untersuchungen, besonders von *Bamberger* und *Hantzsch*, ist für die Säuresalze der Diazoverbindungen die ältere *Blomstrand'sche* Formel  $C_6H_5N \equiv N$  (vgl. B. 29, R. 93;



$X = \text{Säurerest bzw. Halogen}$ ) wieder in den Vordergrund gerückt.

Danach wären die normalen Diazosäuresalze zurückzuführen auf den *Diazoniumtypus*  $C_6H_5N \equiv N$ , dessen fünfwerthiges N-Atom die stark basische Natur dieser mit dem Säurerest verbundenen Gruppe und die neutrale Reaction der Salze erklären würde. Bei Annahme dieser Formel lassen sich die Reactionen 1 bis 5 (S. 375 u. 376) sehr befriedigend, diejenigen sub 6 (Bildung von Diazoamido- und Azoverbindungen) etwas weniger einfach erklären.

Die Nitrosamine oder Isodiazoverbindungen werden von *Schraube* und *Schmidt* (B. 27, 514) als nach der Formel ( $Me = \text{Metall}$ ):  $C_6H_5-$  (oder  $R-$ ) $NH-NO$  resp.  $R-NMe-NO$  constituirt aufgefasst, da sie durch Alkyllirung die Nitrosamine secundärer Basen liefern:



(Vgl. a. v. *Pechmann*, B. 27, 672; *Bamberger*, B. 27, 679.) Hingegen schreibt *Bamberger* ihnen die Formel  $R-N=N-OH$  (bzw.  $-OMe$ ) zu, da er sie synthetisch aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin darstellen konnte.

*Hantzsch* glaubt, dass die Alkalisalze (und Aether) der Diazoverbindungen (entgegen den Säuresalzen, denen auch er die Azoniumformel zuschreibt) die „normale“ *Kekulé'sche* Formel besitzen, und betrachtet die Isodiazoverbindungen als die den ersteren (als „*Syn*“-verbindungen) entsprechenden Stereoisomeren („*Anti*“-verbindungen.) Vgl. u. a. B. 28, 444, 1218, 1734, 2002.

Die Salze der Diazoverbindungen sind farblose, oft gut krystallisirende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich.

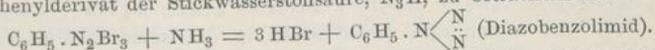
Diazobenzolchlorid,  $C_6H_5-N_2-Cl$ , bildet farblose Nadeln.

D:  
D:  
krystall  
D:  
salzen  
braunes  
zwei A  
sich un  
Phenyl  
 $C_6H_5$   
D:  
durch  
säure,  
stanz z  
D:  
*Schmid*  
Alkoho  
Metalls  
stellen  
P:  
löslich,  
natrit  
löslich  
stoffes  
F:  
und N  
Einwir  
(saure)  
A:  
und s  
basisch  
tirten  
liegt d  
chem  
J:  
gefärl  
nicht  
:  
Verba

Diazobenzolnitrat,  $C_6H_5-N_2 \cdot (NO_3)$  (s. S. 374). Nadeln.

Diazobenzolsulfat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot (SO_4H)$ , ist eine syrpförmige, krystallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodirt bei  $160^\circ$ .

Diazobenzolperbromid,  $C_6H_5N_2 \cdot Br \cdot Br_2$ , entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölförmigen Diazobenzolimid,  $C_6H_5 \cdot N_3$ , welches als Phenylderivat der Stickwasserstoffsäure,  $N_3H$ , zu betrachten ist:



Dem entsprechend wird Dinitrodiazobenzolimid (aus Dinitranilin) durch alkohol. Kali gespalten in Dinitrophenol und Stickwasserstoffsäure, ein Weg, um mittelst organischer Verbindungen zu dieser Substanz zu gelangen (s. S. 221, 286).

Diazobenzolkalium,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot (OK)$  (Griess; Schraube-Schmidt), bildet weisse, perlmutterglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, aus deren wässriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. Diazobenzolsilber, darstellen kann.

p-Nitrodiazobenzolechlorid,  $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$ , in Wasser leicht löslich, geht durch Aetznatron über in p-Nitrophenylnitrosamin-natrium,  $C_6H_4(NO_2)-NNa-NO$  (?), gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich und als „Nitrosaminroth“ zur Darstellung des rothen Azofarbstoffes mit  $\beta$ -Naphthol technisch wichtig.

Phenylnitramin, Diazobenzolsäure, nach (8) oder aus Anilin und  $N_2O_5$  darstellbar (Krystalle, Sm.-P.  $46^\circ$ , S.-P.  $98^\circ$ ), geht durch Einwirkung von Säuren in o-(und etwas p-)Nitrilanilin über. Durch (saure) Reduction entsteht Diazobenzol, dann Phenylhydrazin.

Azimidobenzol,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} N$ , entsteht aus o-Phenylendiamin und salpetriger Säure. Weisse Nadeln, Sm.-P.  $98^\circ$ . Von schwach basischem Charakter. Es ist als inneres Anhydrid des einseitig diazotirten Orthodiamins aufzufassen. Die isomere Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array} NH$  liegt dem hypothetischen „Pseudoazimidobenzol“ zu Grunde, von welchem Derivate bekannt sind (vgl. Zincke, A. 255, 339).

## B. Diazoamidverbindungen.

Die Diazoamidverbindungen sind (z. Th. schwach) gelb gefärbte, krystallisirte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 377.

Verhalten. 1. Die Diazoamidverbindungen sind in ihrem Verhalten den Diazoverbindungen ganz ähnlich, indem sie meist

zunächst in ihre Componenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaction tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure unter Stickstoff-Entwicklung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff giebt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.:  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2H_2O$ .

3. Sie lagern sich meist leicht in die isomeren Amidodiazoverbindungen um (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaction:

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + NH_2 \cdot C_6H_5$ , bei welcher das Anilin (Amin) stets regenerirt wird, so dass eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht (anderer Erklärungsversuch B. 25, 1376). *Der Stickstoff desamins nimmt hierbei der Azogruppe (—N=N—) gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins, sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht; die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch  $CH_3$  besetzt, so dass hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muss. Weiteres s. S. 383.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber etc., auch Kalium, ersetzbar.

5. Erneute Einwirkung von Diazobenzolchlorid führt einzelne Diazoamido- in Bis-diazoamidoverbindungen über.

Constitution: Vergl. u. A. B. 19, 3239; 20, 3004; 21, 548, 1016, 2557; J. Chem. Soc. (1889) I, 412, 610 etc.

#### Diazoamidobenzol, $C_6H_5-N=N-NHC_6H_5$ (*Griess*).

Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. 17, 641).

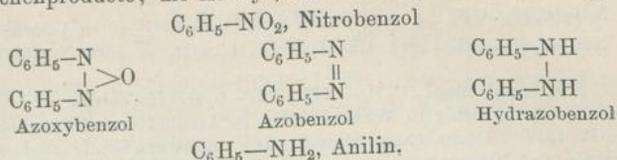
Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid etc.

Bisdiazoamidobenzol,  $(C_6H_5 \cdot N_2)_2N \cdot C_6H_5$  (s. sub. 5 u. B. 27, 702), bildet gelbe, leicht (bei 81°) verpuffende Blättchen.

#### C. Azoverbindungen.

Während die Reduction der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zink-

staub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenproducte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:



Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

Ueber Phenylhydroxylamin als Reductionsproduct in neutraler Lösung s. S. 387.

### 1. Azoxyverbindungen.

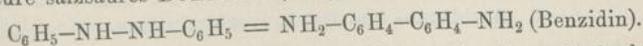
Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rothe, krystallisirte Substanzen neutraler Reaction, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Natriummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen resultiren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduction gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen etc. über.

**Azoxybenzol (Zinin)** bildet blassgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere p-Oxyazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , umgewandelt.

### 2. Hydrazoverbindungen.

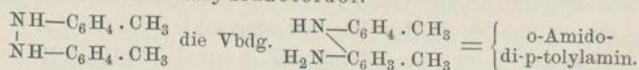
Die Hydrazoverbindungen sind farblose, krystallisirte Verbindungen von neutraler Reaction, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduction von Azoverbindungen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Alkali. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) oder Zinkstaub und Alkali. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Säuren bewirken eigenthümliche *Umlagerungen*. Ist die Parastellung zur Imidgruppe frei, so entstehen isomere Diamidodiphenylverbindungen; so aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.):



Ist jedoch die Parastellung zur Imidgruppe besetzt, so beobachtet man eine halbseitige derartige Umlagerung („Semidin“-Uml.), welche

zu Diphenylamin-Derivaten führt (B. 25, 992, 1013, 1019; 26, 681 ff.); z. B. liefert das Parahydratolol:



**Hydrazobenzol**,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$  (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 131°. Riecht campherartig. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

### 3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rothe oder gelbrothe, krystallisirte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillirbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reductionsmittel Hydrazo- resp. Amidoverbindungen. Chlor und Brom substituiren.

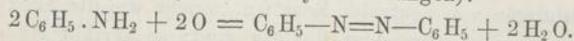
Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradical der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$  (hellgelbes Oel).

**Bildungsweisen.** 1. Aus *Nitro-* oder *Azoxyverbindungen* durch gelinde Reduction, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinnoxidul-Kali-lösung (B. 18, 2912) etc.

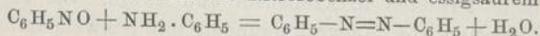
2. Beim Destilliren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidoverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):



5. Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsauerm Anilin:



**Verhalten.** Durch Reduction in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduction die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin bezw. Verwandte desselben.

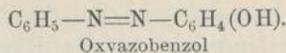
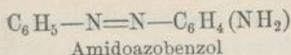
**Azobenzol** (Benzolazobenzol),  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  (*Mitscherlich* 1834), bildet rothe, grosse Tafeln, Sm.-P. 68°, S.-P. 293°.

Zur Constitution vgl. *Armstrong*, Chem. Proc. 1892, S. 189.

Azotoluole,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ , sind bekannt.

### 4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol etc. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.:



Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokörper und gleichzeitig Phenole.

**Bildung.** 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrierung* und *Reduction* des entstandenen Mononitroazobenzols.

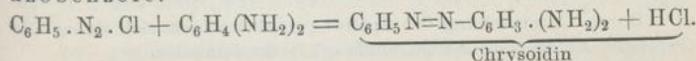
2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 381).

3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 379, also indirect durch Einwirkung von Diazobenzol etc. auf primäre oder secundäre Amine.

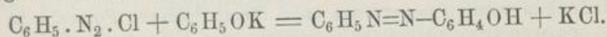
4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituiert ist, entstehen direct durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf „Paarung“, „Combination“ mit *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 377).

Hierbei tritt die Amidogruppe in die Para-Stellung zur Azogruppe. Ist diese Stellung bereits besetzt, so tritt eine Umlagerung von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen wesentlich schwerer ein und es wird alsdann die Ortho-Stellung eingenommen. Die so entstehenden o-Amidoazoverbindungen unterscheiden sich von den Isomeren der Para-Reihe in wesentlichen Punkten.

Mit *m*-Diaminen geben die Diazoverbindungen Diamidoazobenzole:



Analog entstehen Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole* bei Alkaligegegenwart:



(Der Rest des Diazobenzolchlorids tritt dabei also nicht an die Stelle, welche vorher das Kalium eingenommen hat.)

Besonders mit Resorcin (s. d.) und Phenolen der Naphthalinreihe (s. d.) treten diese Reactionen sehr leicht ein.

Die Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rothe oder braune, krystallisirende Verbindungen, in Alkohol ziemlich löslich, in Wasser meist unlöslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen  $\text{NH}_2$  etc. oder OH ist der chromogene Charakter (S. 32) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb

(„Anilingelb“), und das *Chrysoidin* ist ein orangerother Farbstoff. Hierhin gehört auch das Bismarckbraun, s. u.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 388) verwendet. S. u. „Echtgelb“.

Man bezeichnet die Farbstoffe, je nach ihrer Ableitung vom Amido- oder Oxyazobenzol, als *Chrysoidine* oder *Tropäoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molecul einen Rest des Naphtalins enthalten (s. d.).

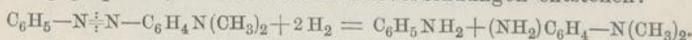
Im (p)-Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotirbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man *Dis-azo*-(Tetrazo-) *verbindungen* nennt (B. 15, 25), z. B.  $C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4(OH)$  (B. 9, 628). Viele Azofarben (Biebricher Scharlach, Crocëin-Scharlach etc.) sind Abkömmlinge solcher Diazoverbindungen.

Auch *Tris-azoverbindungen* existiren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe, wenn möglich, stets in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Ist diese besetzt, so wird die Orthostellung eingenommen.

Dies ergibt sich aus der Untersuchung der bei der Reduction entstehenden Spaltungsproducte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, wie durch Schwefelammonium werden die Azofarbstoffe meist an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so dass zwei Amidoverbindungen entstehen:



Durch Untersuchung der Spaltungsproducte lässt sich daher die chemische Natur eines Azofarbstoffs oft leicht ermitteln.

Auf dieser Reaction beruht auch die S. 364 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

An Stelle der gegebenen Formeln für Amido- und Oxyazoverbindungen werden neuerdings auch diesen isomere Formeln in Betracht gezogen (speciell bei Ortho-Stellung der  $NH_2$ - bzw. OH-gruppe zur Azogruppe), nach welchen die Amido- sowie die freien Oxyazoverbindungen als *Hydrazone von Chinonen* bzw. *Chinonimiden* erscheinen. Dem Oxyazobenzol käme hiernach die Formel

$C_6H_5NHN=C_6H_4=O$  zu, hingegen seinem Kaliumsalz die (tautomere) Formel  $C_6H_5-N=N-C_6H_4-OK$ . Zu Gunsten dieser Auffassung sprechen gewisse Erfahrungen bei der Reduction derartiger Verbindungen (*H. Goldschmidt*, B. 24, 2300; 25, 1324; vgl. dagegen B. 24, 1592).

**Amidoazobenzol, Anilingelb**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_4.NH_2$  (1863).  
Schöne, gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung roth, bildet dunkelviolette Nadeln.

AN

furiren

Salze ge

(Salze g

des Han

Di

gelbe Blä

Monosu

dient als

bei der a

gelbe Lö

Kohlensä

3290). J

Sulfanils

Di

1875; s.

förmig a

Tr

(Caro,

Säure :

halbseit

auf die

Braung

Chlorhy

Ist

braun o

Da

tion  $C_6H_4$ 

Ortho-

Lösung

O:

steht d

wie du

Ziegelr

Di

aus Dia

*Chrysoi*

1.

völlig j

Bern

**Amidoazobenzolmonosulfosäure** (s. S. 390), durch Sulfuriren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die Salze gelb. Die Disulfosäure bildet violett schimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch der Natronsalze ist das „Echtgelb“ des Handels.

**Dimethylamidoazobenzol**,  $C_6H_5-N_2-C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Goldgelbe Blättchen. Salzsäures Salz: violette Nadeln. Das Natriumsalz seiner **Monosulfosäure** (des sog. *Helianthins*),  $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , dient als „Methylorange“, „Orange III“, als empfindlicher Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung an Stelle von Lackmus, da seine gelbe Lösung durch Spuren von Säure roth gefärbt wird; gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist sie unempfindlich (s. B. 18, 3290). Durch Reduction entstehen Amidodimethylanilin (S. 373) und Sulfanilsäure.

**Diamidoazobenzol**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_3 \cdot (NH_2)_2$  (*Caro, Witt*, 1875; s. S. 383), bildet als salzsäures Salz, „Chrysoidin“, grosse, treppenförmig aufgebaute Octaëder.

**Triamidoazobenzol**,  $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$  (*Caro, Griess*, 1866), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, indem die Hälfte des letzteren halbseitig diazotirt wird zu  $C_6H_4(NH_2)-N=N \cdot Cl$  und dann auf die andere Hälfte des Diamins nach S. 383 einwirkt. — Braungelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

Ist neben complicirteren Substanzen im *Bismarckbraun*, *Phenylbraun* oder *Vesuvium* enthalten.

Das **Amidoazotoluol** aus p-Diazo-amidotoluol hat die Constitution  $C_6H_4(CH_3)-N=N-C_6H_3(CH_3)(NH_2)$  (B. 17, 77), ist also eine Ortho-amidoazoverbindung. Orangerothe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

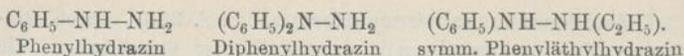
**Oxyazobenzol**,  $C_6H_5-N=N-C_6H_4(OH)$  (*Griess* 1866), entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 381). Ziegelrothe, rhombische Prismen. Gelbrother Farbstoff.

**Dioxyazobenzolsulfosäure**,  $C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_3(OH)_2$ , aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoin* oder *Tropäolin O*.

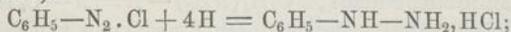
#### D. Hydrazine und Hydroxylamine.

1. Die Hydrazine der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 128):

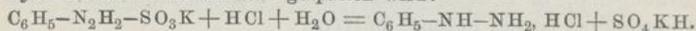
Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.



Das **Phenylhydrazin**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ , eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei  $23^\circ$  zu einem farblosen, sich leicht durch Oxydation bräunenden Oel und siedet bei  $233^\circ$  unzer setzt. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches *salzsaures* Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{, HCl}$  (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reduktionsfähigkeit; es reducirt *Fehling'sche* Lösung schon in der Kälte, ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reduktionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittelst Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin *dargestellt* a) durch Reduction von Diazobenzolchlorid mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer, Lecco, B. 16, 2976*):



b) durch Reduction des diazobenzolschwefligsauren Kalis,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{.SO}_3\text{K}$  (aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ) mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2\text{H}_2\text{.SO}_3\text{K}$ , das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird:



Einige substituirte Phenylhydrazine sind auch direct aus Benzolderivaten mittelst Hydrazinhydrat erhalten worden.

Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom durch Natrium, sowie mittelst Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradicale können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden. In ersterem Falle entstehen die Hydrazide (zwei Stellungsisomere bekannt,  $\alpha$ - und  $\beta$ -), welche den Säureamiden, Aniliden etc. entsprechen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrothe Färbung geben und zur Isolirung leicht löslicher Säuren dienen können (*B. 22, 2728*).

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 143 u. 152; *B. 17, 573*). Letztere sind meist krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduction geben sie Amine (*B. 19, 1924*); über Oxydation s. *B. 26, 1045*. Mit Diketonen etc. giebt Phenylhydrazin Osazone (*S. 230*), desgleichen mit Zuckerarten; die Hydrazone und Osazone der letzteren sind für ihre Charakterisirung von grosser Wichtigkeit. Mit Acetessigester entsteht

Phen  
(S. 3  
1377Kupf  
in p-  
S. 382193)  
Sie dsiede  
diren  
stehtHydr  
B. 26in z  
 $\text{C}_6\text{H}_5$   
verdiSm-)  
ducti  
Alun  
gelag  
mitte

Anl

aron  
188,  
Phe  
 $\text{C}_6\text{H}_5$   
Azol  
sind  
Phosvon  
phen

Blei,

diät

Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylierung Antipyrin (S. 317). Es reagirt auch mit Lactonen (B. 20, 401; 26, 1271, 1377).

Durch Salzsäure wird Phenylhydrazin 1) bei Gegenwart von Kupfersulfat in Chlorbenzol, 2) beim Erhitzen auf 200° grösstentheils in p-Phenylendiamin (ähnlich der Umlagerung des Hydrazobenzols S. 381) übergeführt.

**Phenylhydrazinsulfosäure**,  $C_6H_4(SO_3H)-NH-NH_2$  (B. 18, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weisse Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tartrazin (S. 256).

**Diphenylhydrazin**,  $(C_6H_5)_2N-NH_2$ . Leicht flüssige, unzersetzende Base (Sm.-P. 34°), wie das Phenylhydrazin sich leicht oxydierend, reducirt aber *Fehling'sche* Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin,  $(C_6H_5)_2N-NO$ , durch Reduction.

Als symmetrisches Diphenylhydrazin erscheint das Hydrazobenzol (S. 381). Ueber „Amidrazone“ oder Hydrazidine s. B. 26, 2789; 28, 1283; bezüglich Formazylverbindungen vgl. S. 378.

Den Alkylhydroxylaminen (S. 127) entsprechen die

2. **Phenylhydroxylamine**,  $R-NH.OH$ . Dieselben sind wieder in zwei structurisomeren Formen denkbar:  $NH_2.O C_6H_5$  ( $\alpha$ ) und  $C_6H_5.NH.OH$  ( $\beta$ ), von welchen die letztere besonderes Interesse verdient.

$\beta$ -Phenylhydroxylamin,  $C_6H_5.NH.OH$ , farblose Krystalle, Sm.-P. 81°, von basischen Eigenschaften, entsteht bei vorsichtiger Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser oder besser mittelst Aluminiumamalgam. Wird durch Säuren leicht in p-Amidophenol umgelagert und giebt bei der Oxydation mittelst Luftsauerstoff Azoxybenzol, mittelst Bichromat Nitrosobenzol (B. 27, 1347, 1432, 1548).

#### Anhang. Phosphor- etc. -Verbindungen, Organometalle.

Den aliphatischen Phosphor- etc. -Verbindungen entsprechen die aromatischen, von *Michaelis* und seinen Schülern untersucht (A. 181, 188, 201, 212, 229; B. 28, 2205), z. B. Phenylphosphin,  $C_6H_5.PH_2$ ; Phenylphosphinsäure,  $C_6H_5.PO(OH)_2$ ; Phosphinobenzol,  $C_6H_5.PO_2$ , und Phosphobenzol,  $C_6H_5.P=P.C_6H_5$  (analog Nitro- und Azobenzol); Phosphazobenzolchlorid,  $C_6H_5.N:P.Cl$ . Dieselben sind minder flüchtig und stabiler als die analogen aliphatischen Phosphorverbindungen (soweit solche bekannt), und zum Theil fest.

**Phosphorylchlorid**,  $C_6H_5-PCl_2$ , entsteht u. a. beim Durchleiten von Benzol plus Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr (Phosphorylapparat). Fl., S.-P. 225°, von durchdringendem Geruch.

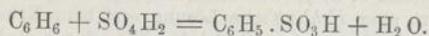
Auch Antimon, Wismuth, Bor, Silicium, und von Metallen Zinn, Blei, Quecksilber bilden Phenylvbdgn., z. B.

**Quecksilberdiphenyl**,  $Hg(C_6H_5)_2$ , ein Analogon des Quecksilberdiäthyls, aus Brombenzol und Quecksilber darstellbar. Flüssig.

## XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 114) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe. Sie entstehen indess direct nach S. 322 aus den Kohlenwasserstoffen und conc. oder rauchender Schwefelsäure, auch  $\text{SO}_3\text{HCl}$ : „Sulfiren“ („Sulfuriren“, „Sulfoniren“).

**Benzolsulfosäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$  (*Mitscherlich* 1834). Aus Benzol und concentrirter Schwefelsäure:

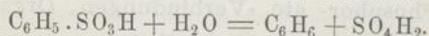


Wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Aethylschwefelsäure) oder durch Kochsalzzusatz als Natriumsalz abgeschieden.

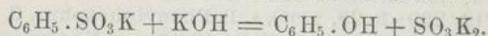
Bildung aus Diazobenzolchlorid s. S. 377 und B. 23, 1454.

Kleine, an der Luft zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln ( $+ 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Das *Baryumsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

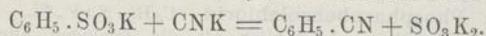
*Verhalten.* 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Aethylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^\circ$ , mit concentrirter Phosphorsäurelösung, oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 341) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:



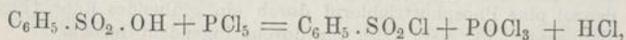
2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:



3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:



4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid**:



ein unter  $0^\circ$  erstarrendes Oel, Sm.-P.  $14,5^\circ$ , S.-P.  $120^\circ$  (bei 10 mm), welches als Säurechlorid durch heisses Wasser rückwärts zersetzt wird, mit Alkoholen die entsprechenden Ester liefert und durch Umsetzung mit Ammoniak in **Benzolsulfamid**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , übergeht.

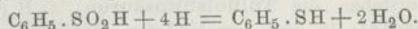
Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimierbar und entspricht in seinen Eigenschaften den Amidon der Carbonsäuren. Nur ist die Amidogruppe durch die stark acidificirende Wirkung der  $\text{SO}_2$ -gruppe derart beeinflusst, dass ihr Wasserstoff gegen Metall ersetzbar ist und die Sulfamide somit sich *in wässerigen Alkalien lösen*.

Auch mit primären und secundären Aminen liefert das Benzolsulfochlorid Sulfamide,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHR}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NRR}'$ , von welchen die ersterer Art noch in Alkali löslich, diejenigen letzterer Art aber unlöslich sind. Tertiäre Amine können natürlich keine Sulfamide liefern. Hierauf beruht eine gute Trennung der primären, secundären und tertiären Basen (*Hinsberg*, B. 23, 2962).

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht **benzolsulfinsaures Salz**:



ebenso durch Behandeln mit Thiophenol bei Alkaligegegenwart (Nebenproduct Phenylsulfid). Die Benzolsulfinsäure bildet grosse, glänzende, in heissem Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether lösliche Prismen. Sie hat reducirende Eigenschaften, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt:



Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ , **Sulfobenzid**, welches man auch durch Oxydation des Phenylsulfids,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$  (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillirende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2$ .

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ; vgl. B. 24, 1147.

In die Benzolsulfosäure können substituierend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die **Nitrobenzolsulfosäuren**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , vorwiegend die **Meta**-verbindung, entstehen sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfuriren von Nitrobenzol. Geben durch Reduction

**Amidobenzolsulfosäuren**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ . Die **Para**-säure, **Sulfanilsäure** (*Gerhardt* 1845), wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen. Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln (+  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , grosse Tafeln), aber nicht mit Säuren. Die Constitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\rangle$  (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** ge-

nannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

**Diazobenzolsulfosäure**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \\ SO_3 \end{array} \right\rangle$  (Anhydrid von  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N_2 \cdot OH \\ SO_3H \end{array} \right\rangle$ ), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 383).

**Benzoldisulfosäuren**,  $C_6H_4(SO_3H)_2$  (vorwiegend Meta-), und **-trisulfosäure**,  $C_6H_3(SO_3H)_3$ , entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen  $C_6H_4(CN)_2$  (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [*m*-Dioxybenzol,  $C_6H_4(OH)_2$ ] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**,  $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$ , welche als Biderivate in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die *p*-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt. — Die Sulfosäuren der drei Xylole,

**Xylolsulfosäuren**,  $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$ , dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 344).

Ueberhaupt werden die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die ***o*-Brom-*m*-nitro-*p*-Toluolsulfosäure**,  $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$ .

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich oft den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und Echtheit, z. B. Lichtechtheit (Indigo), nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. a. S. 384.

## XXIII. Phenole.

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und

## Uebersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige	Dreiwertige
$C_6H_5 \cdot OH$ Phenol [42] (180)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ Kresole o-: [31] [188]    m-: [3] (201)    p-: [36] (193)	o=Brenzcatechin [104] (245) m=Resorcin [118] (280) p=Hydrochinon [169]	v=Pyrogallol [132] (210) a=Oxyhydrochinon s=Phloroglucin (217)
$C_6H_3(CH_3)_2 \cdot OH$ Xylenole z. B. [74] (211)	$C_6H_4O_2$ [Chinon]	$C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ Methylpyrogallol
$C_9 \psi$ -Cumenole	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ 1, 3, 5 = Orcin [107] (288)	Vierwerthige
$C_{10}$ Durenole	1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	$C_6H_2(OH)_4$ Tetraoxybenzol
$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7) \cdot OH$ Thymol [51] (222) Carvacrol [0] (237)	$C_8$ Xylorcin etc.	Sechswerthige
$C_{11}$ Pentamethylphenol	$C_9$ Mesorcin	$C_6(OH)_6$ Hexaoxybenzol

Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen und in Alkohol und Aether meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken anti-septisch (so Phenol, Kresol, Resorcin).

**Verhalten.** 1. Die Phenole verhalten sich den Alkoholen ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Aether, z. B. Anisol,  $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$ , verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure,  $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_3H$ , Thioverbindungen etc. zu bilden.

Sie können mit den tertiären Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder secundären Alkohole Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül bilden können.

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydationsmittel sehr beständig, werden durch Halogen oder Salpetersäure

nicht oxydirt, sondern substituirt, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über u. s. w.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher Säuren (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls,  $C_6H_5$ ). Sie bilden mit den Alkalien etc. Salze, welche grossentheils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal  $NO_2$ ) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate*. Sie vermögen *alle jene Arten von Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromirte, nitrirte, amidirte, diazotirte und sulfurirte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure etc. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässriger Lösung substituierend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während concentrirte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

**Vorkommen.** Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Thierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

**Constitution.** Im Phenol,  $C_6H_5.OH$ , in den Dioxy- und Trioxybenzolen etc. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Dass dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergibt sich: a) aus ihren völlig analogen Reactionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation: die hierbei durch Ueberführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Producte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultiren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 410).

#### A. Einwerthige Phenole.

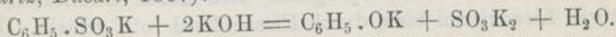
**Bildungsweisen.** 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation complicirter Kohlenstoffverbindungen, zumal

auch  
(z. B.  
halter  
Kreso  
werth  
homo  
durch  
Lösun  
Destil  
mit B  
Wur  
C  
der T  
die ge  
gegen  
 $C_6H_4$   
hyper  
Chlor  
Schm  
analo  
das I  
geger  
Austa  
(s. S.  
falls  
geger  
anilin  
entsp  
der  
ihrer  
Gal

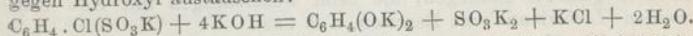
auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holztheer* (z. B. dem Buchenholzkreosot), sowie im *Steinkohlentheer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol etc., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwerthiger Phenole, z. B. Guajacol,  $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$ , und das homologe Kreosol (S. 403).

Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlentheerölen etc. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fractionirte Destillation.

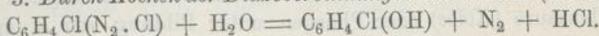
2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé, Wurtz, Dusart, 1867*):



Man schmilzt im Laboratorium in Nickel- oder Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln etc. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten Phenole* können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:

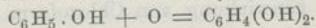


3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 375):

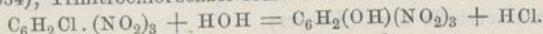


Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:

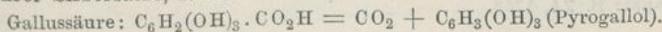


5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 334); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:



6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 334.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxysäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:



8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Aethyl-, Butylphenol (B. 14, 1845; 15, 150).

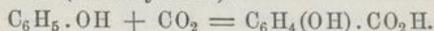
9. Ueber Phenolsynthesen aus 1,5-Diketonen s. S. 337 und A. 281, 36.

10. Bei der Fäulniss des Eiweisses entstehen Phenole, zumal p-Kresol,  $C_6H_4(CH_3)OH$ .

**Verhalten.** 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituirbarkeit derselben s. o. und S. 396 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässrige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol, Sm.-P. 92°. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blauviolett; Pyrogallol wird durch Eisenoxydsalzhaltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoderivate (siehe Nitrosophenol); mit salpetriger Säure in concentrirter Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen, die beim Uebersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann'sche* Reaction, s. S. 369).

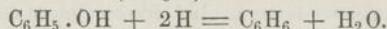
6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagiren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxyssäuren (s. Salicylsäure):



Oxyssäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. 9, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. 9, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 383): desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid,  $C_6H_5.CCl_3$ , gelbrothe Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleine (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):



9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen  $NH_2$  ersetzt (s. S. 359 und B. 19, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorirte Kohlenwasserstoffe (s. S. 351), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 397).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 338.

12. Oxydation des Phenols zu i-Weinsäure durch Kaliumpermanganat: B. 24, 1753.

Ph  
von Ru  
Herbivo  
Castoreu  
Nadeln  
In 15 T  
Wasser  
sirte Ph  
sich an  
charakte  
der ant  
Löst sic  
chlorid  
befeuch  
Ph  
Natron.  
Ph  
infection  
Ph  
gegen B  
Re  
H<sub>2</sub>

Uel

Sub

C  
(3)  
P  
C<sub>6</sub>H  
(3)  
o-: [45  
C<sub>6</sub>H  
Trinit  
C<sub>6</sub>H  
(3)  
o-: [  
C<sub>6</sub>H  
(3) P

## Phenol.

**Phenol**, Carbolsäure, Phenylalkohol,  $C_6H_5.OH$ . Entdeckt von Runge 1834 im Steinkohlentheer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochentheer. Farblose Krystallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P.  $42^\circ$ , S.-P.  $180^\circ$ . Spec. Gew. ( $0^\circ$ ) 1,084. In 15 Thln. Wasser bei  $16^\circ$  löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Procente Wasser verflüssigen das krystallisirte Phenol. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht röthlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol grünblau gefärbt.

**Phenolnatrium**,  $C_6H_5.O.Na$ , entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

**Phenolcalcium**,  $(C_6H_5.O)_2Ca$ , carbolsaurer Kalk, dient als Desinfectionsmittel.

**Phenolquecksilber**,  $(C_6H_5.O)_2Hg$ , farblose Krystallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Reactionen des Ph. und s. Homologen: B. 14, 2306; 15, 1207.

Hydrirte Phenole s. f. S.

Uebersicht der wichtigsten Derivate des Phenols (zu f. S.).

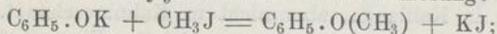
Substit. Prod.	Aether	Ester
$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)	$C_6H_5.O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5.O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure
$C_6H_4(OH).NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p-: [114]	$C_6H_5.O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5.O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]	$C_6H_5.O.C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverb. d. g.
$C_6H_4(OH).NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]	$C_6H_4(NH_2).OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5.SH$ Thiophenol (172)
$C_6H_4(OH).SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren	$C_6H_3(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)

**Tetrahydrophenol** (Cyclohexenol),  $C_6H_5.OH.H_4$ , S.-P. 166°, und **Hexahydrophenol** (Cyclohexanol),  $C_6H_5.OH.H_6$ , *Oxyhexamethylen*, wurden beide aus Chinit dargestellt und besitzen Fuselöl-ähnlichen Geruch. Letzteres schmilzt bei 17° und siedet bei 160°.

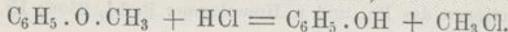
**Ketohexahydrobenzol** (Cyclohexanon),  $C_6H_4(O).H_6$ , *Ketohexamethylen*, das Keton des Hexamethylens, structurisomer mit Tetrahydrophenol, ist im rohen Holzöl enthalten und sowohl von der Pimelinsäure (s. S. 337) wie vom Chinit aus zugänglich. Farbloses Oel, S.-P. 153°, von aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch (*Baeyer*, A. 278, 100). Hydrirte Phenole aus 1.5-Diketonen: A. 281, 25.

#### Aether.

**Anisol** (Benzoloxymethan) und **Phenetol** entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium (oder Phenol und Kalihydrat) mit Methyljodid oder Aethyljodid in alkoholischer Lösung:



ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Aetherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol siedend (so wie Aether niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden nur durch stärkere Eingriffe, so durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140°, oder mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur (oder durch Aluminiumchlorid) rückwärts zersetzt:



Diese Reaction dient zur quant. Bestimmung des in Phenoläthern vorhandenen Methoxyls,  $-O.CH_3$  (*Zeisel*, M. f. Ch. 6, 986; 7, 406; vgl. z. B. B. 22, R. 710).

**Phenyläther**, *Diphenyloxyd*,  $(C_6H_5)_2O$ , entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

#### Säureester des Phenols.

**Phenylschwefelsäure**,  $C_6H_5.O(SO_3H)$ , *Phenylschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isoliren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das **Kaliumsalz**,  $C_6H_5.O.(SO_3K)$ , findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die  
(Kresolsch

**Phenol**  
Phosgen  
Sm.-P. 78

**Phenol**  
Kohlensäure  
saures N  
Phenol.

**Acetol**  
chlorid,  
eine leicht

**Thiophenol**  
Benzol-  
oder bei  
Diazoben  
Diazogru  
genehm  
charakte

Bild  
*Quecksilber*  
Schwefel  
oxydirbar

**Phenol**  
verbindu  
moniakal  
Nadeln v

**Phenol**  
steht u.  
(B. 23, :

$C_6H_5-$   
Durchdri  
Ma

**Chlorphenol**  
Halogen

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure etc.) sind ganz analog.

**Phenolkohlensäureester**, *Diphenylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P.  $78^\circ$ . In Salicylsäure überführbar (s. d.).

**Phenolcarbonsaures Natron**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$ , entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium, und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

**Acetylphenol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei  $193^\circ$  siedende Flüssigkeit.

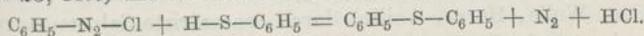
#### Thiophenole.

**Thiophenol**,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$ , *Benzolsulphydrat*, entsteht aus Benzolsulfochlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}$ , nach S. 389 (vgl. B. 28, 2319) oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor; ferner aus Diazobenzolchlorid durch (am besten indirecten) Austausch der Diazogruppe gegen  $\text{—SH}$  (vgl. B. 23, 738, R. 327). Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 104).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln krystallisierende *Quecksilberverbindung*  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$ . Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe, dann blaue Färbung. Leicht oxydirbar zu

**Phenyldisulfid**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ , welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Glänzende Nadeln vom Sm.-P.  $60^\circ$ ; leicht reducirbar zu Thiophenol.

**Phenylsulfid**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ , entspricht dem Aethylsulfid. Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol (B. 23, 2469) und von Brombenzol auf Thiophenolblei:



Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit.

Man vgl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 103 ff.

#### Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol o- und p-Chlorphenol. Die gleichen Körper (auch m-) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduction und Diazotirung.

und  
hylen,  
lichen

hexa-  
tetra-  
nelin-  
S.-P.  
(100).

beim  
mit

Kalk.  
phenol  
be-  
kter.  
Jod-  
here  
etzt:

bern  
406;

itzen  
ure).

efel-  
anz,  
und  
K),  
Ein-  
von  
ung  
lich.  
eift.

Die p-Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die o-Verbindungen den niedrigsten (o-Chlor- und Bromphenol sind flüssig, die p-Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 402 (oft unter molecularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

#### Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen o- und p-Nitrophenol (in der Kälte vorwiegend p-, in der Wärme mehr o-Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. auch S. 393 und 368. Ferner entstehen Nitrophenole durch Oxydation der Nitrosophenole (s. d.). **m-Nitrophenol** resultirt aus dem m-Nitranilin durch Diazotirung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser).

Der Säurecharakter des Phenols ist durch Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus den Nitrophenolen durch Alkalicarbonat entstehen.

Das **o-Nitrophenolnatrium**,  $C_6H_4(NO_2)ONa$ , bildet dunkelrothe Prismen, das **p-Nitrophenolkalium** goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituierend ein; desgl. Salpetersäure. So resultiren (auch aus Phenol direct) zwei isomere **Dinitrophenole**,  $C_6H_3(NO_2)_2OH$  ( $OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$  und  $1:2:6$ ; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zu einander). Weitere Nitrirung giebt

**Pikrinsäure**, *Trinitrophenol*,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$  ( $OH:3NO_2 = 1:2:4:6$ ). Entdeckt 1771. Auch darstellbar durch directe Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyanalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch concentrirte Salpetersäure. Ist eine starke Säure, deren schön krystallisirende Salze beim Erhitzen wie durch Stoss heftig explodiren. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in fast farblosen oder schwach gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P.  $122^\circ$ ; unzersetzt sublimirbar, auch explodirbar. Dient zu Schiesspräparaten und als gelber Farbstoff.

Phosphorpentachlorid giebt **Pikrylchlorid**,  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ , welches im Verhalten den Säurechloriden gleicht (s. S. 334). Mit vielen

Kohler  
additic

nole,

 $C_6H_4$  (

o-, m-,

p-

saure

dass

und l

auch

bei A

subli

den,

Schw

statt

z. B.

(Kry

phe

benz

amid

des

dem

zu C

gefü

sein

welk

hyd

ison

von

gelt

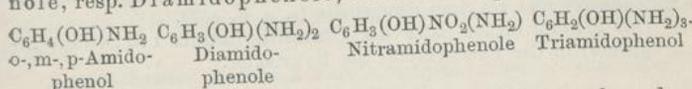
und

Kohlenwasserstoffen ( $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$  etc.) entstehen schön krystallisirende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

*Amidophenole.*

Durch Reduction gehen die Nitrophenole in Amidophenole, resp. Diamidophenole, Nitroamidophenole etc. über:



Die *Amidophenole* (*Hofmann*, 1857) besitzen neben dem sauren Charakter der Phenole noch basische Eigenschaften, so dass sie mit Säuren Salze geben und auch als Phenole noch Salze und Derivate zu bilden vermögen (s. f. S. Anisidin); zugleich sind auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar, zumal gegen Säureradicale.

Die **salzsauren** Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydirt.

**o-Amidophenol**,  $C_6H_4(OH)(NH_2)$ , Sm.-P.  $170^0$ , liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen“, z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol,  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O \end{matrix} CH$  (Krystalle, unzersetzt siedend).

**m-Amidophenol**,  $C_6H_4(OH)(NH_2)$ , und **Diäthyl-m-amidophenol**,  $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$ , entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure resp. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des rothen Farbstoffs Rhodamin.

**p-Amidophenol**, Sm.-P.  $183^0$ . Entsteht u. a. bei der Electrolyse des Nitrobenzols in conc. Schwefelsäure, sowie durch Umlagerung aus dem isomeren Phenylhydroxylamin (S. 387). Es ist leicht oxydirbar zu Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt. Dient in der Photographie als Entwickler („*Rodinal*“), desgl. sein Methylderivat, **Monomethyl-p-amidophenol** („*Metol*“).

Auch **Amidothiophenole**,  $C_6H_4(SH)NH_2$ , sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{matrix} CH$  (Methenylamidothiophenol, isomer Phenylsenföl), charakterisirt ist (*A. W. Hofmann*, B. 13, 1226).

Eine complicirtere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin**, welcher einer weiteren Diazotirung und Ueberführung in Azofarbstoffe auf und ausser der Faser fähig ist.

Die **Anisidine**, *Amidoanisole*, *Methoxyaniline*,  $C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ , und **Phenetidine**,  $C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ , sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin**,  $C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot (NH \cdot C_2H_5O)$ , weisse Krystalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*“ als Antipyreticum und Neuralgicum medicinische Verwendung, desgleichen andere analog constituirte p-Amidophenolderivate (*Phenocoll*; *Salophen* [s. d.] etc.).

Die **Oxydiphenylamine**,  $C_6H_5-NH-C_6H_4 \cdot OH$ , sind phenylirte Amidophenole und reagiren demgemäss (s. a. S. 367).

Als *Amidol* dienen Salze des **Diamidophenols** 1:2:4 (aus Dinitrophenol) in der Photographie als Entwickler.

#### *Phenolsulfosäuren.*

**Phenolsulfosäuren**,  $C_6H_4(OH)(SO_3H)$ . Die o- und p-Säure entstehen aus Phenol und conc. Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässriger Lösung) in die p-Säure über. Die m-Verbindung ist indirect aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Krystallisirende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*“ oder „*Sozolsäure*“ (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die **Dijod-p-phenolsulfosäure**,  $C_6H_2 \cdot J_2(OH)(SO_3H)$ , das „*Sozodol*“, ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

**Phenol-di- und tri-sulfosäuren** sind bekannt.

#### *Homologe des Phenols.*

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigenthümlichen (die Kresole unangenehm fäcalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinficirende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol etc. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetyl-derivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydirbar, dass die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kresole etc. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydirt werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in der o-Stellung befindliche, erschweren jene Oxydirbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*,  $C_6H_4(CH_3)OH$ , sind alle drei im Steinkohlentheer vorhanden, auch im Fichten- und Buchenholztheer enthalten und aus den entsprechenden Toluidinen darstellbar. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Das *m-Kresol* stellt man zweckmässig aus Thymol (s. u.) durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und dann Kalihydrat dar.

Das *p-Kresol*,  $C_6H_4(CH_3)OH$ , ist ein Product der Eiweissfäulniss. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Rohes Kresol wird durch Zusatz von Harz- oder Oelseife wasserlöslich; die Präparate, *Creolin* bezw. *Lysol*, dienen als Antiseptica.

*Thymol*,  $C_{10}H_{14}O(CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:3)$ , findet sich neben *Cymol* und *Thymen*,  $C_{10}H_{16}$  (s. Terpene), im Thymianöl (*Thymus Serpyllum*) und wird als Antisepticum verwendet.

Das *Carvacrol* ( $CH_3:C_3H_7:OH = 1:4:2$ ) (in *Origanum hirtum*) wird durch Erhitzen von Campher mit Jod, oder aus dem isomeren *Carvon* (siehe Terpene), durch glasige Phosphorsäure dargestellt.

*Xylenol* findet sich im Buchenholztheer-Kresol.

Weitere homologe Phenole s. Tab. S. 391; auch *Aethyl-, Propyl- und Butylphenole* sind dargestellt. — Ein Jodderivat des *Isobutyl-o-kresols* ist das jodoformartig wirkende *Europhen*.

### B. Zweiwertige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwertigen Phenole. Dieselben sind den einwertigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwertigen Alkohole von den einwertigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwertigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 393). Die *p-Dioxyverbindungen* sind charakterisirt durch ihren nahen Zusammenhang mit den Chinonen (S. 405). Viele mehrwertige Phenole sind starke Reductionsmittel.

a. *Dioxybenzole*. 1. *Brenzcatechin*,  $C_6H_4(OH)_2$ , 1:2, eine in kurzen, weissen, rhombischen Prismen krystallisirende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (*Mimosa Catechu*) dar-

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

gestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der o-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenroh Zucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (siehe Anisol, S. 396).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig; dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reactionen der o-Dioxyverbindungen). Es besitzt reducirende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor entstehen Derivate des Pentamethylens, dann solche der Fettreihe (*Zincke-Küster*).

**Guajacol**,  $C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3)$ , ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaction und besitzt reducirende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medicinisch verwendet, desgl. sein Benzoyl ester („Benzosol“).

2. **Resorcin**,  $C_6H_4(OH)_2$ , 1:3 (*Hlasiwetz, Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (Galbanum, *Asa foetida*) durch schmelzendes Kali; auch aus m-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus m- und p-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextract. Weisse, rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder wie Carbonsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluorescein übergeführt (s. Eosine) (*Reaction* auf m-Dioxybenzole) und daher im Grossen dargestellt. Diazverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 383). Dabei kann die Azogruppe (R—N<sub>2</sub>—) sowohl einmal (*Monoazofarbstoffe*) als auch zweimal (*primäre Disazofarbstoffe*) eintreten, ähnlich wie bei Metadaminen. Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure**,  $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$ , welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. **Hydrochinon**,  $C_6H_4(OH)_2$  (1:4) (*Wöhler* 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.), etc.

*Darstellung.* Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduction von Chinon mit schwefliger

Säure.  
men, v  
punkt:  
und ar  
Chinhy  
E  
graphi  
D  
chinon  
b. I  
1.  
(Roccel  
Kohlen  
Kali, v  
Interes  
und Na  
F  
deren  
Giebt  
ammon  
C  
farbsto  
wird.  
2  
Sein M  
sich in  
ähnlich  
grün f  
3  
c. I  
 $C_6H_2(O$   
Thym  
d.  
Eugen  
Haupt  
in das  
e.  
I  
Resorc  
schaft  
meren  
m-Di  
Rückt  
synth

Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimirbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt  $285^{\circ}$ . Ammoniak färbt rothbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (ev. auch in Chinhydrin, S. 406) über.

Es wirkt stark reducirend und findet daher in der Photographie als „Entwickler“ Verwendung; vgl. a. B. 25, R. 432.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiss, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt. Vgl. a. B. 28, R. 327.

b. *Dioxytoluole*,  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$  (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin**,  $CH_3:2(OH) = 1:3:5$ , findet sich in vielen Flechten (*Roccella tinctoria*, *Lecanora* etc.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextract mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (Ber. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 256) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht röthende Prismen von süßlichem Geschmack, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Giebt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluorescein. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

**Orcin**,  $C_{28}H_{24}N_2O_7$ , der Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direct dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin**,  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ ,  $CH_3:2(OH) = 1:3:4$ . Sein Monomethyläther, das **Kreosol**,  $C_6H_3(CH_3)(OH)(O.CH_3)$ , findet sich im Buchenholztheer; es ist eine bei  $220^{\circ}$  siedende, dem Guajacol ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin**, **Toluhydrochinon** etc.

c. Homolog sind z. B. **Xylorcin** und **Betaorcin** (m-Dioxy-p-Xylol),  $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ , **Mesorcin**,  $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$  (siehe Tab. S. 391); **Thymhydrochinon**,  $C_{10}H_{14}O_2$  (in *Arnica montana* enthalten) etc.

d. Ein Derivat eines ungesättigten zweiwerthigen Phenols ist das **Eugenol**,  $C_{10}H_{12}O_2$ , gleich  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$ , der Hauptbestandtheil des Nelkenöls. Geht durch alkoholisches Kali über in das isomere **Isoeugenol**,  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CH_3)$ .

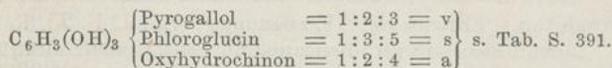
e. Von reducirten Benzolen leiten sich ab:

**Dihydroresorcin**,  $C_6H_6O_2.H_2$ , direct durch Reduction des Resorcins erhalten, farblose Prismen, Sm.-P.  $105^{\circ}$ , besitzt saure Eigenschaften und reagirt (ähnlich wie Phloroglucin, s. d.) nach zwei tautomeren Formeln: bald als m-Oxyketotetrahydrobenzol, bald als m-Diketohexamethylen (*Merling*, A. 278, 20). Uebergang in und Rückbildung aus  $\gamma$ -Acetobuttersäure s. S. 338.

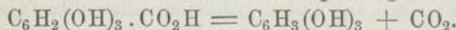
**Chinit** (1,4-Cyclohexandiol), p-Dioxyhexamethylen,  $C_6H_4(OH)_2.H_6$ , synthetisch durch Reduction des p-Diketohexamethylens (S. 407) er-

halten. Existirt in zwei *cis*trans-isomeren Modificationen. Krystallinische Krusten, Sm.-P. 101° und 139°. Geschmack erst süß, dann bitter. Chinit ist der einfachste Repräsentant der Inosit-Zuckergruppe (s. S. 405). Vom ihm aus ist eine Reihe von Derivaten des reducirten Benzols zugänglich. *Baeyer*, A. 278, 92.

### C. Dreiwerthige Phenole.



1. Das **Pyrogallol**, auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht — abgesehen von synthetischen Reactionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung:



Weisse Blättchen, Sm.-P. 132°, unzersetzt sublimirbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reductionsmittel, z. B. für Silbersalze; absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler“ in der Photographie u. s. f.). Die wässerige Lösung wird durch oxydirte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurroth gefärbt.

Reagirt nicht mit Hydroxylamin (s. u. Phloroglucin).

**Pyrogalloldimethyläther**,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)_2$  (*Hofmann*), ist im Buchenholztheer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol homologen Verbindungen,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ .

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali resp. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, und aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen). Grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimiren. Sm.-P. 218°. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung dient als Reagens auf Holzpapier, das sich damit violett färbt.

Phloroglucin reagirt (analog dem Succinylbernsteinsäureester, s. d.) zum Theil wie ein Phenol der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  [so giebt es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen Trimethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_3$ ], aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein **Trioxim**,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{N} \cdot \text{OH})_3$ , liefert, so scheint es leicht die Atomgruppierung eines Ketons,  $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CO—}$ , des *Triketohexamethylens* zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren (der

tertiär  
und S.  
I  
chlorf  
und T  
werde  
I  
Reduc  
185°;  
chinos

nitror  
chen  
oxyb

Kohle  
oxydi  
überfi

$\text{C}_6\text{H}$   
Quer  
 $\text{C}_6\text{H}_6$   
Organ  
Erbse  
recht

tiana  
wasse

säur  
Nad  
Was  
von  
Gert  
Auel  
flüch

tertiären) als *secundäre* (oder *Pseudo*-)Form bezeichnet. Vergl. S. 275 und S. 326; B. 19, 159, 2186; B. 23, 1272.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ergibt u. a. **Hexachlortriketohexamethylen**,  $C_6Cl_6O_3$ , welches in Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, ferner gechlortes Acetylaceton u. s. f. gespalten werden kann (*Zincke-Kegel*, B. 22, 1467; 23, 230).

**Phloroglucit** (Cyclohexantriol),  $C_6H_3(OH)_3 \cdot H_6$ , entsteht durch Reduction des Phloroglucins. Krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; Sm.-P. 185°; schmeckt süß. B. 27, 357.

3. Das **Oxyhydrochinon** entsteht durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kali (B. 16, 1231). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin.

#### D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Ein **Tetraoxybenzol**,  $C_6H_2(OH)_4$  (1:2:4:5), lässt sich aus Dinitroresorcin darstellen (B. 21, 2374). Graue, silberglänzende Blättchen vom Sm.-P. 215 bis 220°. Sein Chlorderivat, das **Dichlortetraoxybenzol**,  $C_6Cl_2(OH)_4$ , ist leicht oxydirbar zu Chloranilsäure, s. S. 408.

**Hexaoxybenzol**,  $C_6(OH)_6$ , bildet als Kalisalz das sogenannte **Kohlenoxydkalium**,  $C_6O_6K_6$ . Es krystallisirt in weissen, sehr leicht oxydirbaren Prismen und lässt sich in das Chinon (Trichinon)  $C_6O_6$  (S. 408) überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. 18, 499, 1833).

Als *mehrwertthige Phenole* des reducirten Benzols, z. B.

$C_6H(H_6)(OH)_5$ , sind vielleicht zu betrachten der dem Mannit ähnliche **Quercit** (in Quercus), und der **Inosit**, *Phaseomannit*,  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$ , eine zuckerähnliche Substanz, welche sich im thierischen Organismus (Herzmuskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen) findet. Grosse verwitternde Krystalle. Existirt in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Modification.

Auch der **Pinit**,  $C_7H_{14}O_6$ , eine zuckerartige, in Pinus Lambertiana vorkommende Verbindung gehört hierhin, da er durch Jodwasserstoff in Inosit und Jodmethyl gespalten wird.

#### E. Chinone und verwandte Verbindungen.

##### 1. Chinone.

**Chinon**,  $C_6H_4O_2$  (1838), entsteht durch Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von *Hydrochinon*. Es ist eine in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirende und sublimirende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nusschalen erinnerndem Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer Homologen etc. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden Para-

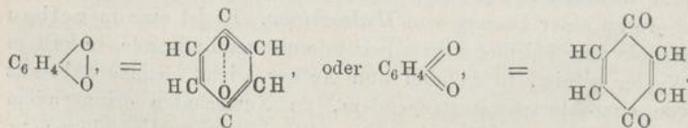
dioxyverbindungen oder auch höherwerthiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten.

*Die isomeren Dioxybenzole zeigen diese Chinonbildung nicht.*

Das Chinon entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin- und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure, ferner des Anilins selbst durch Chromsäure (Darstellungsmethode siehe B. 19, 1467). Es wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reductionsmittel leicht reducirt zu Hydrochinon und kann daher oxydirend wirken.

Addirt in Chloroformlösung zwei bezw. vier Atome Brom unter Bildung eines *Di-* bezw. *Tetrabromids* ( $C_6H_4O_2 \cdot Br_4$ ). Unter anderen Bedingungen wirken Brom und Chlor substituierend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*,  $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$ . Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche, krystallisirte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt sich schnell. Mit Hydrochinon bildet es eine directe additionelle Verbindung,  $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$ , das *Chinhydrin* (grüne, metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenproduct bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 403) oder Reduction des Chinons resultirt.

*Constitution.* Das Chinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Constitution des Chinons entweder annehmen, dass diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsperoxyd, H—O—O—H, an einander gebunden sind, so dass der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, dass der letztere eine partielle Reduction erleide unter Bildung eines Derivats von  $C_6H_3$ , eines „Diketo-dihydrobenzols“:



Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, von *Fittig* aufgestellten,

jetzt fast allgemein angenommenen Formel sprechen die Ueberführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim und ein Dioxim (s. u.), seine Fähigkeit, mit Brom Additionsproducte zu bilden, und seine Beziehungen zum analog constituirten Anthrachinon (s. d.). Vgl. B. 18, 568; Ann. 223, 170; J. pr. Ch. 42, 161.

Die S. 337 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involvrt eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die Dicarbonsäure eines hypothetischen Dioxydihydrobenzols,  $C_6H_4 \cdot H_2 \cdot (OH)_2$ , und kann durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons,  $C_6H_4(OH)_2$ , sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. 211, 306; B. 16, 1411; B. 19, 429; B. 23, 1273.

**Tetrahydrochinon**,  $C_6H_4 \cdot (O_2) \cdot H_4$ , ist aus Succinylbernsteinsäureester durch Eliminirung der Carboxyle darstellbar, wobei es an Stelle des tautomeren hyp. Dioxydihydrobenzols (s. o.) erhalten wird. Es besitzt die Constitution eines *p*-Diketohexamethylens (Cyclohexandion).

$\begin{array}{c} CH_2-CO-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CO-CH_2 \end{array}$  Weisse Prismen; Sm.-P. 78°. Giebt bei der Reduction Chinit (S. 403). Vgl. B. 22, 2168; 23, 1272; A. 278, 90.

**Chinonmonoxim**, *Nitrosophenol*,  $C_6H_5O_2N$ , entsteht ausser durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (s. o.), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol (*Baeyer*, B. 7, 964) und beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 369). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in rothen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, und Aether (A. 277, 85). Rothcs Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu *p*-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduciren zu *p*-Amidophenol. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die *Liebermann'sche* Reaction.

Man schrieb ihm früher die Formel  $C_6H_4(NO)(OH)$  zu; es ist indess eine *Isonitrosoverbindung*, ein Oxim (s. S. 151) des Chinons, mit der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot OH \\ \text{O} \end{array}$  (s. B. 17, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, dass es weiter durch Hydroxylamin in

**Chinondioxim**,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N} \cdot OH \\ \text{N} \cdot OH \end{array}$ , übergeführt wird (B. 20, 613; 21, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte etc. Producte ab (s. o. Monochlorhydrochinon).

**Chloranil**, *Tetrachlorchinon*,  $C_6Cl_4O_2$ , gelbe, glänzende Blättchen, wird durch Chlorirung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols

mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten. Geht durch Reduction in das farblose Tetrachlorhydrochinon über und wirkt als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methylviolett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in chloranilsaures Kali,  $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$ , übergeführt (dunkelrothe Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, nitranilsaures Kali,  $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$ , correspondirt. Letzteres Salz ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chloranil und Chloranilsäure entstehen eine Reihe complicirter chlorhaltiger Producte der Hexa- und Pentamethylenreihe, schliesslich gechlorte Fettkörper. Tabellarische Uebersicht: *Hantzsch*, B. 22, 2841; s. ferner B. 25, 827, 842.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon**,  $C_6H_8(O_2)(CH_3)$ ; **Xylochinon**,  $C_6H_2(O_2)(CH_3)_2$ ; **Thymochinon**,  $C_6H_2(O_2)(CH_3)(C_3H_7)$  etc. Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Condensation von 1,2-Diketonen. So giebt das Diacetyl, S. 230, unter dem Einfluss von Alkali Xylochinon (B. 21, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 405) entsprechende **Dioxychinon**,  $C_6H_2(O_2)(OH)_2$ , bildet dunkelgelbe Nadeln (B. 21, 2374). Es ist die Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

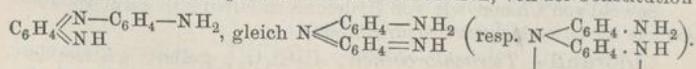
Aus dem Hexaoxybenzol (S. 405) sind darstellbar **Tetraoxychinon**,  $C_6(O_2)(OH)_4$ , **Dioxydichinoyl**,  $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2 = Rhodizonsäure$ , endlich **Trichinoyl**,  $C_6(O_2)(O_2)(O_2) [+ 8H_2O]$ . Bei den beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des Molecüls mehrfach erfolgt. Siehe B. 18, 499, 1833; 23, 3136 etc.

## 2. Indamine und Indophenole; Chinonimide.

Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* unbeständige, durch Mineralsäure leicht zersetzbare (meist grüne bis blaue) Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethylanilin, oder durch Zusammenoxydiren von p-Diaminen mit (Mon-)Aminen in der Kälte entstehen. — Der einfachste Repräsentant ist das

**Indamin**, *Phenylenblau*,  $C_{12}H_{11}N_3$ .

Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin und geht durch Reduction in p-Diamidodiphenylamin,  $NH(C_6H_4.NH_2)_2$  (S. 357), über. Es steht daher zu letzterem in gleicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon, und ist als ein substituirtes „Chinondiimid“ aufzufassen, von der Constitution



Das einfachste Chinondiimid,  $C_6H_4(NH)_2$ , ist unbekannt, hingegen existiren Salze eines Chinondiimids, welches dem p-Amidodimethyl-

anilin

 $C_6H_4$ 

traler

conder

"

auch d

Giebt l

NH[C

glied

A

leiten

wärme

 $N \begin{array}{c} \text{C}_6 \\ \diagdown \\ \text{C}_6 \end{array}$ 

plus l

Analo

wende

J

in All

Oxyda

ist das

schaft

(B. 16

)

welch

diami

phenc

Erster

wird

mit

Man

 $C_6H_4$ 

Anil

anilin entspricht. Auf der Bildung seines salzsauren Salzes, wohl  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3)_2 Cl \\ \diagdown NH \end{smallmatrix}$ , beruht die fuchsinrothe Färbung verdünnter neutraler Amidodimethylanilinlösungen durch Eisenchlorid; mit Aminen condensirt es sich zu Indaminen, so mit Dimethylanilin zu

„Dimethylphenylengrün“, *Tetramethylindaminchlorid*,  $C_{16}H_{19}N_3$  auch direct aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin darzustellen. Giebt bei der Reduction Tetramethyl-di-p-diamidodiphenylamin,  $NH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$  (S. 357). — Die Indamine sind wichtige Zwischenglieder bei der Safranin-, Methylenblau-etc.-fabrikation.

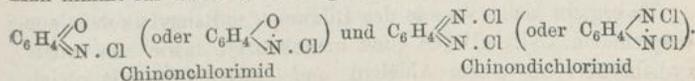
Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, Indophenole (*Witt*), leiten sich durch Austausch von  $NH_2$  resp.  $N(CH_3)_2$  gegen OH (Erwärmen mit Alkali) hiervon ab, z. B. das Phenolblau (*Indoanilin*),  $N \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown C_6H_4 : O \end{smallmatrix}$ , welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin plus Phenol entsteht. Sein mittelst Naphtol (s. d.) hergestelltes Analogon, das  $\alpha$ -Naphtolblau, bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.

*Indophenol*, *Chinophenolimid*,  $N \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_4 : OH \\ \diagdown C_6H_4 : O \end{smallmatrix}$ , ein phenolartiger, in Alkohol roth, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol plus Phenol. Seine Leukoverbindung ist das Di-p-dioxydiphenylamin,  $NH(C_6H_4 \cdot OH)_2$ , welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt (B. 16, 2843; 18, 2912).

### 3. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonimiden sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bzw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Chlorkalk resultiren.

Das Chinonchlorimid,  $C_6H_4(O)(N \cdot Cl)$ , entsteht aus p-Amidophenol, das Chinondichlorimid,  $C_6H_4(N \cdot Cl)_2$ , aus p-Phenylendiamin. Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle; es wird durch Reduction in Amidophenol zurückverwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Constitutionsformeln* an:



### 4. Chinonanile und Anilidochinone.

Bei gewissen Chinonen vermögen aromatische Basen, zumal Anilin, derart einzuwirken, dass unter Mitwirkung eines Oxyda-

410 XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone.

tionsprocesses die Gruppe  $(\text{NHC}_6\text{H}_5)'$  an Stelle von Kernwasserstoff einmal oder zweimal eintritt. Es entstehen so „Anilidochinone“, meist roth oder dunkel gefärbte, krystallisierende Verbindungen. Andererseits kann auch der Chinonsauerstoff gegen den Rest  $(\text{NC}_6\text{H}_5)''$  ersetzt werden, wodurch den Chinonimiden (s. o.) entsprechende „Chinonanile“ entstehen.

Beide Umwandlungen sind repräsentirt z. B. im

Azophenin oder *Dianilidochinondianil*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)'_2(\text{NC}_6\text{H}_5)''_2$ . Entsteht aus Anilin (plus salzsaurem Anilin) besonders durch Erhitzen mit Azo-, Amidoazo- oder Nitrosoverbindungen (B. 21, 676; 20, 2659). Letztere Verbindungen wirken hierbei wie p-Diamine plus Sauerstoff (O. Fischer, Hepp, B. 25, 2731). Rothe Blättchen. Liefert bei weiterem Erhitzen mit Anilin Indulinfarbstoffe (A. 262, 247).

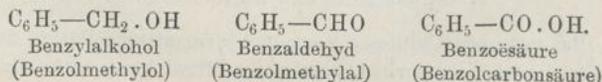
## XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

### A. Aromatische Alkohole.

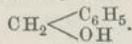
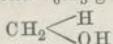
Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{.OH}$ . Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molecül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{.OH}$ , Kresole;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{.OH}$ , Benzylalkohol.

Es ergibt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$  (und umgekehrt), sowie aus seiner Oxydirbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:



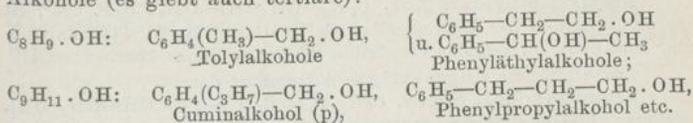
Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchen eine  $C_6H_5$ -Gruppe statt Wasserstoff eingetreten ist:



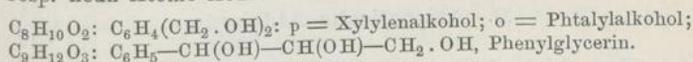
Methylalkohol, = Carbinol      Benzylalkohol, = Phenylcarbinol

Er ist daher auch der *einfachste* existirende aromatische Alkohol.

*Homolog* sind, und zum Theil primäre, zum Theil secundäre Alkohole (es giebt auch tertiäre):



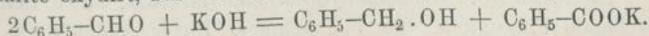
Auch *zwei-* und *dreiwertige* Alkohole existiren, welche nach den früheren Darlegungen (S. 197 etc.) nicht weniger als acht resp. neun Atome Kohlenstoff enthalten können, z. B.:



Alle diese Verbindungen sind als Alkohole den Alkoholen der Fettreihe in Bezug auf *Bildung von Alkoholaten, Aethern, Estern, Mercaptanen, Aminen* etc. *vollkommen analog*. Sie sind aber gleichzeitig *Benzolderivate*, und somit existiren von ihnen auch Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- etc. -substitutionsproducte. Durch Eintritt der Phenylgruppe in ungesättigte fette Alkohole entstehen *ungesättigte* aromatische Alkohole, welche in ihrem chemischen Verhalten sich aufs engste den ungesättigten Substanzen der Fettreihe anschliessen, nur wieder gleichzeitig Benzolderivate sind.

Für die aromatischen *Aldehyde und Ketone* (S. 412 und 414) *gilt mutatis mutandis völlig das Gleiche*.

**Benzylalkohol,  $C_6H_5-CH_2.OH$ .** *Vorkommen:* Ist als Ester der Benzoësäure und der Zimmtsäure im Peru- und Tolubalsam enthalten. *Bildet sich* aus Benzylchlorid wie Alkohol aus Aethylchlorid. *Darstellung:* aus seinem Aldehyd durch Reduction, besser durch Einwirkung wässerigen Kalis, durch welches jener zur Hälfte oxydirt, zur Hälfte reducirt wird (B. 14, 2394):



Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; S.-P. 206°; in Wasser schwer löslich.

412 XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone.

Benzylalkohol entsteht auch bei der Reduction von Benzamid. Der zugehörige Thioalkohol ist das **Benzylsulfhydrat**,  $C_6H_5-CH_2.SH$ , eine widrig riechende Flüssigkeit von typischen Mercaptaneigenschaften.

Sein alkoholisches Amin ist das bereits S. 372 besprochene **Benzylamin**,  $C_6H_5-CH_2.NH_2$ . Auch homologe Amine, ferner

**Benzylhydroxylamine**, z. B.  $C_6H_5-CH_2-NH(OH)$ , letztere in verschiedenen isomeren Modificationen, sind bekannt.

**Phenylmethylcarbinol**,  $C_6H_5-CH(OH)-CH_3$ , S.-P. 203°, ist durch Reduction des Acetophenons,  $C_6H_5-CO-CH_3$  (S. 414), darstellbar und geht bei gelinder Oxydation wieder in dieses über.

Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der **Zimmtalkohol**, *Styren*,  $C_9H_{10}O$ , =  $C_6H_5-CH=CH-CH_2(OH)$ , welcher als Zimmtsäureester („Styracin“) im Storax vorkommt. Glänzende, hyacinthenähnlich riechende Nadeln. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Zimmtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoësäure über.

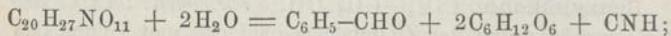
B. Aromatische Aldehyde.

**Benzaldehyd** (Benzolmethylal), *Bittermandelöl*,  $C_6H_5-CHO$ . Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. 22, 1). Seine *Bildungsweisen* sind meist analog denen der Fettaldehyde; er entsteht:

a) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols;  
b) durch Reduction der entsprechenden Säure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk);

c) aus dem zugehörigen Dichlorid,  $C_6H_5-CHCl_2$ , Benzalchlorid (aus Toluol), durch Ueberhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode); auch durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat;

d) aus Amygdalin,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$  (s. a. S. 264), durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittelst Emulsin (s. d.), neben Glucose und Blausäure:



e) durch Einwirkung von Chromylchlorid,  $CrO_2Cl_2$ , auf Toluol (*Etard'sche* Reaction, wichtig für die Synthese von Aldehyden und auch gewissen Ketonen (S. 414), aus Kohlenwasserstoffen; B. 17, 1462, 1700; s. a. S. 344).

*Eigenschaften.* Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch. S.-P. 179°; Spec. Gew. (15°) 1,05. In Wasser nur wenig (1:30), in Alkohol und Aether leicht löslich.

Sein Verhalten ist völlig das eines Aldehyds, also ist er: a) leicht oxydirbar zur Säure, und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; b) reducirbar zum Alkohol, s. S. 411; c) addirbar zu Natriumbisulfid; d) addirbar zu Blausäure (s. Mandelsäure); e) condensirbar mit anderen Aldehyden (auch Säuren und Ketonen) der Fettreihe, z. B. zu Zimmtsäure (s. d.; B. 14, 2460; 15, 2856), mit Dimethylanilin, Phenolen etc. zu Triphenylmethanderivaten (s. d.); f) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindbar (empfindliche Reaction, B. 17, 574). Mit Ammoniak hingegen entsteht kein Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamid (s. u.).

Ferner aber ist sein Verhalten ganz das eines Benzolderivates, indem er (indirect) durch Halogen substituierbar, (direct) nitrirbar, amidirbar, sulfurirbar etc. ist.

Analog wie bei Toluol tritt Chlor in der Siedehitze in die Seitenkette unter Bildung von Benzoylchlorid,  $C_6H_5-COCl$  (S. 427).

Unter den Derivaten verdienen Erwähnung:

$\alpha$ -Benzaldoxim, *Benzantialdoxim*,  $C_6H_5-CH:N.OH$ . Aus Benzaldehyd und Hydroxylamin; Sm.-P. 35°. Lässt sich durch Salzsäure in das isomere  $\beta$ -Benzaldoxim, *Benzsynaldoxim*, Sm.-P. 125°, überführen, das im Gegensatz zum Ausgangsproduct leicht durch Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht und beim Ueberhitzen wieder die  $\alpha$ -Verbindung liefert. Beide Oxime sind structuridentisch, aber stereoisomer (Stickstoffisomerie). Vgl. S. 154; ferner *Hantzsch*, B. 24, 15, 3481.

**Benzalazin**,  $C_6H_5 \cdot CH=N-N=CH \cdot C_6H_5$ , aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrazin(sulfat); gelbe Prismen, Sm.-P. 93°. Seine Bildung dient als Reaction auf Hydrazin (*Curtius, Jay*, J. p. Ch. 39, 44).

**Benzaldehyd-phenylhydrazon**,  $C_6H_5-CH:(N_2HC_6H_5)$ , bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 152°.

**Hydrobenzamid**,  $C_{21}H_{18}N_2$ , gleich  $N_2[CH \cdot C_6H_5]_3$ , aus Benzaldehyd und Ammoniak, bildet rhombische Krystalle vom Sm.-P. 110°.

Auch ein Dihydrobenzaldehyd,  $C_6H_5(H_2)-CHO$ , ist dargestellt worden, und zwar durch Aufspaltung des *Anhydroecgonins* (s. d. u. B. 23, 2870); er geht durch gelinde Oxydation in eine Dihydrobenzoesäure über (B. 26, 454).

**Nitrobenzaldehyde**,  $C_6H_4(NO_2)CHO$ . Durch Nitriren des B. entsteht hauptsächlich m-, daneben weniger (20 Proc.) o-Nitroaldehyd. Letzterer ist am besten darstellbar durch Oxydation von o-Nitrozimtsäure (s. d.) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (B. 17, 121). Lange, farblose Nadeln. Sm.-P. 46°. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Ueberführbarkeit in Indigo durch Aceton und Natronlauge (B. 15, 2856), und seiner Reducirbarkeit zum o-Amidobenzaldehyd,  $C_6H_4(NH_2)CHO$  (silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 40°), welcher zu synthetischen Reactionen Verwendung gefunden hat (siehe Chinolin und B. 16, 1833). m-Amidobenzaldehyd, aus m-Nitrobenz-

414 XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone.

aldehyd und zumal dessen Bisulfitverbindung durch Reduction darstellbar, dient zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Homologe Aldehyde sind die drei Toluylaldehyde,  $C_6H_4(CH_3)-CHO$ , ferner Cuminaldehyd, *Cuminol*, *Isopropylbenzaldehyd*,  $C_6H_4(C_3H_7)-CHO$  (im Römisch-Kümmelöl).

Gleichzeitig Aldehyd und mehrwerthiger Alkohol ist Phenyltetrose,  $C_6H_5(CHOH)_3CHO$ , welche einen aromatischen Zucker repräsentirt und synthetisch erhalten wurde (B. 25, 2559).

Ein zweiverthiger Aldehyd ist z. B. Terephtalaldehyd,  $C_6H_4(CHO)_2(1:4)$ .

Zimmtaldehyd,  $C_6H_5-CH=CH-CHO$ , ist der Hauptbestandtheil des Zimmtöls (*Persea Cinnamomum*) und lässt sich daraus mittelst seiner Natriumbisulfitverbindung isoliren. Aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen leicht destillirendes Oel. S.-P. 246°.

C. Aromatische Ketone.

Das Acetophenon,  $C_6H_5-CO-CH_3$ , ist der einfachste Repräsentant der (gemischten) aromatischen Ketone. Es entsteht nach normaler Ketonbereitungsmethode, durch Destillation von essigsauerm mit benzoësaurem Kalk, wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Farblose, leicht (bei + 20°) schmelzende, unzersetzt (bei 200°) siedende, in Wasser wenig lösliche Blätter. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Fettreihe-ketons und eines Benzolderivates. Durch Oxydation liefert es  $C_6H_5-CO_2H$  und Kohlensäure (unter anderen Bedingungen Benzoylameisensäure); durch Halogen (in der Hitze) wird es in der Seitenkette substituirt, z. B. zu „Phenacylbromid“,  $C_6H_5-CO-CH_2Br$ , durch Salpetersäure nitriert etc. Es wird als Schlafmittel verwendet („*Hyppnon*“).

Acetophenon und einzelne Homologe desselben entstehen aus Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette nach der *Etard'schen* Reaction (s. S. 412; ferner B. 23, 1070; 24, 1356).

Das eigentliche Keton der Benzoësäure,  $C_6H_5-CO-C_6H_5$ , Benzophenon, ist in der Diphenylmethangruppe zu besprechen.

Auch aromatische *Polyketone* (s. S. 230) sind dargestellt, z. B.

Benzoylacetone,  $C_6H_5-CO-CH_2-CO-CH_3$ , und

Acetophenonacetone,  $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ .

D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole etc.

U e b e r s i c h t

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} o \\ m \\ p \end{matrix} \right\}$	Saligenin Oxybenzylalkohol	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} o \\ m \\ p \end{matrix} \right\}$	Salicylaldehyd Oxybenzaldehyd.
$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} o \\ p \end{matrix} \right\}$	Anisalkohol	$C_6H_4 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$		Anisaldehyd
$C_6H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Vanillinalkohol	$C_6H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Protocatechualdehyd
$C_6H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Vanillin	$C_6H_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{matrix}$	$\left. \begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix} \right\}$	Vanillin

etc.

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, welche die Eigenschaften eines Phenols und eines Alkohols oder Aldehyds etc. in sich vereinigen. Dieselben leiten sich von den einfachen Alkoholen etc. durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern ab.

Verschiedene dieser Verbindungen kommen in der Natur vor; Saligenin ist ein Bestandtheil des Salicins (s. Glucoside), Salicylaldehyd findet sich in Spiraeaarten, das Vanillin in den Vanilleschoten (etwa 2 Proc.). Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisöls.

Synthetisch entstehen Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung von Phenol (1,2- u. 1,4-Oxybenzaldehyd), Dioxybenzol, Monomethyldioxybenzol etc.; z. B. Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, Vanillin aus Guajacol (S. 401). Siehe S. 421, 4 f. Ebenso führt Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Phenollösung zu Oxyalkoholen (J. pr. Ch. 50, 223).

Das Vanillin (schöne Nadeln) lässt sich aus dem Coniferin,  $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$  (im Cambialsaft der Coniferen), gewinnen (Tiemann und Haarmann) und wird durch Oxydation von Isoeugenol technisch dargestellt. Durch Salzsäure bei  $200^\circ$  wird das  $CH_3$  unter Bildung von Protocatechualdehyd abgespalten.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenrohrzucker und in *Asa foetida*, entsteht durch Oxydation von Olivenbaumharz etc.

Ein *Ketonalkohol* ist das **Benzoylcarbinol**,  $C_6H_5-CO-CH_2.OH$ , das aus  $C_6H_5-CO-CH_2.Br$  (s. S. 414) dargestellt werden kann und in glänzenden Blättern krystallisirt. Es ist dem Acetonalkohol ähnlich, aber beständiger, und hat wie dieser stark reducirende Eigenschaften. Ihm entspricht als Ketonaldehyd das

**Phenylglyoxal**,  $C_6H_5-CO-CHO$ , bezüglich dessen auf den analogen Brenztraubenaldehyd verwiesen sei. Vgl. B. 22, 2556.

## XXV. Aromatische Säuren.

Die *aromatischen Säuren* sind den *Fettsäuren in den meisten Punkten völlig analog*. Sie vermögen als Säuren ganz dieselben Arten von Abkömmlingen wie letztere, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide etc., zu bilden, z. B.:

$C_6H_5.CO_2H$ , Benzoësäure;  
 $C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$ , Benzoësäureäthylester;  $(C_6H_5.CO)_2O$ , Benzoës.-anhydrid;  
 $C_6H_5.CO.Cl$ , Benzoylchlorid;  $C_6H_5.CO.NH_2$ , Benzamid etc.

Nur sind sie gleichzeitig *Benzolderivate*, und können als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol selbst fähig ist. Es sind also von ihnen Halogen-Substitutionsproducte, Nitro-, Amidoverbindungen, Sulfosäuren etc. darstellbar; die Amidosäuren sind diazotirbar etc.; durch Eintritt von Sauerstoff in den Benzolkern (s. f. S.) entstehen Phenolsäuren (Verbindungen, die zugleich Phenol- und Säurecharakter besitzen), Chinonsäuren (zugleich Chinone und Säuren) etc.

Auch Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc. existiren in der aromatischen Reihe ebensowohl wie in der Fettreihe.

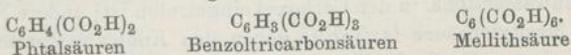
So leiten sich z. B. von der Benzoësäure ab:

$C_6H_4Cl.CO_2H$ , Chlorbenzoësäuren;  
 $C_6H_4(NO_2).CO_2H$ , Nitrobenzoësäuren;  
 $C_6H_4(NH_2).CO_2H$ , Amidobenzoësäuren;  
 $C_6H_4(SO_3H).CO_2H$ , Sulfobenzoësäuren,  
 $C_6H_4(OH).CO_2H$ , Oxybenzoësäuren;  
 $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ , Mandelsäure etc.

Auch ihre Bildungsweisen (s. S. 419 ff.) sind denjenigen der Fettsäuren zum Theil ganz analog.

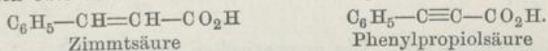
Die homologen Säuren zeigen unter einander nicht jene stufenweisen Aenderungen der physikalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Constitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder die *Nitrile*, z. B. der Benzoësäure das Benzonitril,  $C_6H_5 \cdot CN$ , die auch als Cyanderivate der Kohlenwasserstoffe (Cyanbenzol) aufgefasst werden können und durch Verseifung in die Säuren übergehen. Die Constitution der letzteren ist demnach derjenigen der Fettsäuren vollkommen analog: auch sie sind durch die Anwesenheit von *Carboxyl*,  $CO \cdot OH$ , charakterisirt. Es giebt einbasische, zwei- etc. bis sechsbasische aromatische Säuren, entsprechend der Anzahl der vorhandenen gegen Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoffatome und folglich Carboxylgruppen:



Auch ungesättigte aromatische Säuren existiren. Sie unterscheiden sich von den gesättigten Säuren genau so, wie die wasserstoffärmeren von den gesättigten Säuren der Fettreihe, mithin wesentlich nur dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sehr additionsfähig sind ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  etc.) und dabei in die gesättigten Säuren resp. deren Substitutionsproducte übergehen. Bei den meisten derartigen Additionen bleibt der Benzolkern unverändert (s. hierzu S. 328, 3.).

Ihre Constitution ist daher eine ganz analoge, wie jene der Säuren der Acryl- oder Propiolsäurereihe; sie enthalten eine Seitenkette mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen; z. B.:



Ausser den bisher besprochenen eigentlichen aromatischen Säuren sind Säuren bekannt, welche sich von einem vollständig oder von einem theilweise reducirten Benzol ableiten. Die Körper der ersten Reihe, z. B. die Hexahydrobenzoësäuren, gleichen in ihrem Verhalten durchaus den gesättigten, die der letzteren Reihe, z. B. die Di- und Tetrahydrobenzoësäuren, aber den ungesättigten Fettsäuren (vgl. S. 326). Einige dieser Hydrobenzoësäuren wurden synthetisch aus Verbindungen der Fettreihe dargestellt, die meisten aber durch directe Reduction der Benzolcarbonsäuren; umgekehrt gehen sie durch Dehydrogenisation wieder in Benzolcarbonsäuren über (vgl. A. 280, 88).

Die aromatischen Oxyssäuren, welche Phenol- und Säurecharakter gleichzeitig besitzen (z. B. Oxybenzoësäuren), enthalten offenbar ausser Carboxyl noch Phenolhydroxyl (d. h. Hydroxyl, an den Benzolkern direct gebunden); sie vermögen sowohl als Säuren wie als Phenole Salze zu bilden, entsprechen aber sonst in vielen Punkten den Alkoholsäuren der Fettreihe.

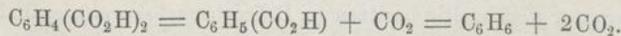
Die wirklichen aromatischen Alkoholsäuren, welche den letzteren völlig correspondiren (s. z. B. Mandelsäure), enthalten offenbar ihr alkoholisches Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern in der Seitenkette, wie auch die aromatischen Alkohole.

**Nomenclatur.** Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe etc.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure („o. N.“ vgl. S. 27: Benzendimethyldisäure). Manche Namen, z. B. Xylylsäure (siehe Tab. S. 424), sind abgeleitet vom Namen des Kohlenwasserstoffs, in den Carboxyl eingetreten ist; andere Namen z. B. Mesitylensäure (s. Tab.), geben den Kohlenwasserstoff an, durch dessen Oxydation die Säure entstanden ist. Ein wichtiges Nomenclaturprincip beruht auf dem Umstande, dass man *fast von jeder wichtigeren Fettsäure durch Austausch von H gegen C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> aromatische Säuren ableiten kann*, z. B.:

CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>H, Essigsäure; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, Phenylelessigsäure,

so dass also zu den Säuren der Essigsäurereihe, der Glycolsäurereihe, der Bernsteinsäure-, Aepfelsäure- und Weinsäurereihe etc. analoge phenylirte Säuren existiren. So kann man z. B. die Atropasäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C  $\begin{matrix} \swarrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ , als  $\alpha$ -Phenylacrylsäure bezeichnen u. s. f.

**Eigenschaften.** Die aromatischen Säuren sind meist feste, krystallisirte Substanzen, in Wasser meist schwer löslich und dann aus den Lösungen der Salze durch Säuren fällbar, in Alkohol und Aether häufig leicht löslich. Die einfacheren unter ihnen sind unzersetzt sublimirbar oder destillirbar; complicirtere, zumal Phenol- und Polycarbonsäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CO<sub>2</sub>H. Bei den unzersetzt flüchtigen Säuren wird die Kohlensäureabspaltung z. B. durch Erhitzen mit Natronkalk bewirkt. Bei mehrbasischen Säuren können die Carboxyle successive abgespalten werden:



**Vorkommen.** Aromatische Säuren finden sich vielfach in der Natur, z. B. in Harzen und Balsamen, und in Form stickstoffhaltiger Derivate (Hippursäure) im thierischen Organismus.

## Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

## A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 411).

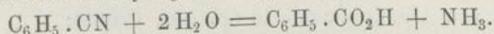
2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- etc. -gruppen, Hydroxyl oder Carboxyl enthalten:

$C_6H_5(CH_3)$	gibt $C_6H_5(CO_2H)$ ,
$C_6H_4(CH_3)_2$	geben $C_6H_4(CO_2H)_2$ ,
$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	
$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$	gibt $C_6H_3(CO_2H)_3$ ,
$C_6H_5CH_2(NH_2)$	" $C_6H_5(CO_2H)$ ,
$C_6H_4Cl(CH_3)$	" $C_6H_4Cl(CO_2H)$ ,
$C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$	" $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$ ,
$C_6H_3(OH)_2(CH_3)$	" $C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$ ,
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	" $C_6H_4(CO_2H)_2$ ,
$C_6H_5-CH=CH-CO_2H$	" $C_6H_5(CO_2H)$ .

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben durch Chromsäure meist direct-alle in Carboxyl verwandelt, während man durch verdünnte Salpetersäure den Uebergang stufenweise bewerkstelligen kann; so oxydirt sie z. B. die

$C_6H_4(CH_3)_2$  erst zu  $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ , dann zu  $C_6H_4(CO_2H)_2$ .  
Xylole                      Toluylsäuren                      Phtalsäuren

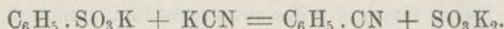
Jedoch verhalten sich die drei Classen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die Para-, dann die Meta-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydirt, die Ortho-Verbindungen aber werden dadurch leicht zu energisch (s. S. 342) angegriffen („verbrannt“). In solchen Fällen kann man durch Salpetersäure oder Permanganat in normaler Weise oxydiren. Durch Eintritt einer negativen Gruppe (auch OH) wird die Oxydirbarkeit eines dazu in o-Stellung befindlichen Alkyls durch Chromsäure verhindert (siehe hierzu S. 401).

3. Durch *Verseifung* der zugehörigen Nitrile (S. 417):

Diese Nitrile, welche wie jene der Fettreihe aus den Ammoniaksalzen der Säuren dargestellt werden können, entstehen synthetisch:

a) Durch Destillation der Kalisalze der Sulfosäuren mit Cyankalium [oder gelbem Blutlaugensalz; ähnlich wie

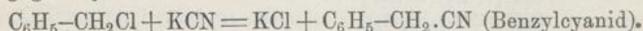
die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 117) entstehen] (*Merz*):



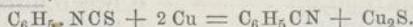
Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen etc. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 349).

Leichter wird das Halogen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfogruppen, oder die Nitrogruppe in den Bromnitrobenzolen (B. 8, 1418) gegen Cyan ausgetauscht.

Das Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl}$ , und alle in der Seitenkette substituirten Halogenkohlenwasserstoffe zeigen hingegen die normale leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan:



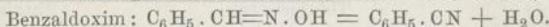
b) Aus den *Senfölen* durch Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub (*Weith*):



c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ ).

d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotirt und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer'schen* Reaction“ gegen Cyan ersetzt (s. S. 377); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile überführt und diese nach b) bzw. c) behandelt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittelst Acetylchlorid):

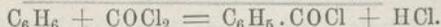


4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von *Kohlensäure* auf *Monobrombenzol* etc. bei Gegenwart von Natrium entsteht *Benzoëssäure* etc. (*Kekulé*):

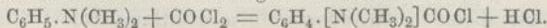


b) Durch Einwirkung von *Phosgen*,  $\text{COCl}_2$ , oder auch *Kohlensäure*, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (*Friedel, Crafts*):

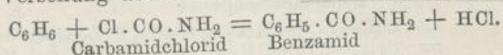


Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (siehe Benzophenon).

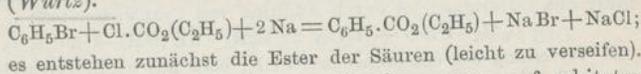
Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine*:



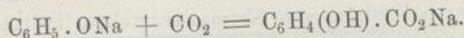
c) Durch Einwirkung von Carbamidchlorid,  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ , auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen Säureamide, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, A. 244, 29):



d) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von bromirten Benzolen und Chlorkohlensäureester (S. 278) (*Wurtz*).



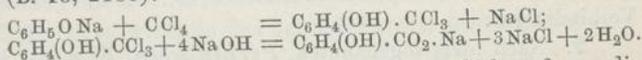
e) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitztes Phenolnatrium entstehen Phenolsäuren (*Kolbe*; s. S. 432):



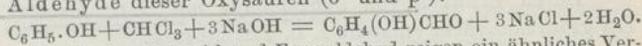
Bei mehrwerthigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonatlösung (B. 13, 930).

Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. 10, 2185):

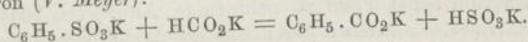


Analog entstehen bei Verwendung von Chloroform die Aldehyde dieser Oxysäuren (o- und p-):



Methylenchlorid und Formaldehyd zeigen ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der Sulfosäure-Salze mit ameisensaurem Natron (*V. Meyer*):



5. Acetessigester-, Malonestersynthesen etc.

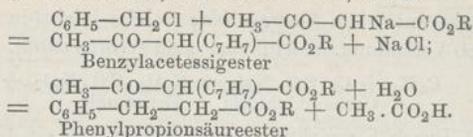
a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natriummalonsäureester s. S. 338.

b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester etc. aus Bernsteinsäureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 337.

c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. S. 423.

d) Auf in der Seitenkette substituirte Halogenderivate, z. B. Benzylchlorid, reagirt Acetessigester *genau wie in der Fettreihe*, unter Bildung von complicirteren Ketonsäuren,

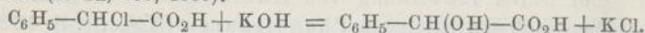
welche wieder entweder „Säurespaltung“ oder „Ketonspaltung“ (S. 236 u. 237) erleiden können, z. B.:



6. Alkoholsäuren und Ketonensäuren entstehen nach genau denselben Methoden, wie in der Fettreihe (S. 215), z. B. die Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Addition von Cyanwasserstoff:



und Verseifung des entstandenen Nitrils; oder aus  $\alpha$ -Chlorphenylessigsäure (B. 14, 239, 1965):



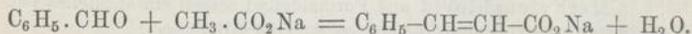
7. Durch Fäulnis von Eiweiss entstehen Hydroparacumarsäure, Hydrozimmtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

B. Bildungsweisen der ungesättigten aromatischen Säuren.

1. Aus den *Monohalogensubstitutionsproducten* der gesättigten Säuren in normaler Weise (S. 174); desgleichen aus correspondirenden *Nitrilen*, primären *Alkoholen* etc. wie die gesättigten Verbindungen.

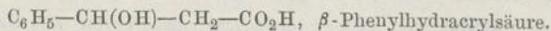
2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaction* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht z. B. Zimmtsäure:



Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, ohne an der Reaction sonst Theil zu nehmen (s. Ann. 216, 101).

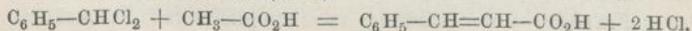
Intermediär entstehen durch eine der „Aldolcondensation“ (S. 142) ähnliche Reaction Oxyssäuren, z. B. hier:



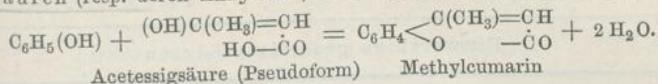
Diese Reaction tritt auch mit den Oxyaldehyden und den Homologen der Essigsäure, ferner mit zweibasischen Säuren ein.

Nach ähnlicher Reaction wird Zimmtsäure durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigester dargestellt (B. 23, 976).

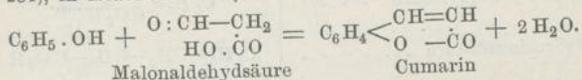
3. Analog entsteht Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Natriumacetat (*Caro*):



4. Durch Einwirkung von *Acetessigester* auf *Phenole* bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen ungesättigte Phenolsäuren (resp. deren Anhydride; B. 16, 2119; B. 17, 2191), z. B.:



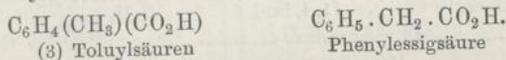
4<sup>a</sup>. In analoger Weise wirkt *Aepfelsäure* auf *Phenole* bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, wobei erstere wahrscheinlich als Halbaldehyd der Malonsäure,  $\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$  (= Aepfelsäure -  $\text{CO}_2\text{H}_2$ , s. S. 231), in Reaction tritt (v. Pechmann, B. 17, 929):



### A. Einbasische aromatische Säuren.

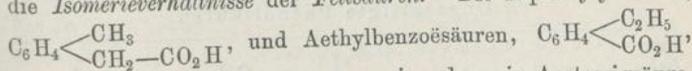
(Uebersichtstabelle s. f. S.)

**Constitution und Isomerien.** Die Isomeriefälle bei den aromatischen Säuren sind leicht abzuleiten. *Ein Isomeres der Benzoësäure ist weder bekannt noch möglich.* Vom Toluol hingegen können Carbonsäuren  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  sich ableiten durch Eintritt von Carboxyl entweder in den Benzolkern oder in die Seitenkette:



Das Verhalten bei der Oxydation giebt über die Constitution dieser Säuren leicht Aufschluss; die ersteren gehen dabei in Phtalsäuren, die letzteren in Benzoësäure über.

Von Säuren  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  sind schon sehr viele Isomere bekannt (siehe Tabelle a. f. S.). Die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure sind Phenylpropionsäuren, erstere  $\beta$ -, letztere  $\alpha$ -, entsprechend den beiden Milchsäuren; hier wiederholen sich also die *Isomerieverhältnisse der Fettsäuren.* Die Alphaxylylsäuren,



stehen in ähnlicher Beziehung zu einander wie Acetessigsäure,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ , und Propionylameisensäure,  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ ; sie werden alle zu Phtalsäuren oxydirt. Die Mesitylsäure endlich und ihre Isomeren sind Dimethylbenzoësäuren und oxydirbar zu Benzoltricarbonsäuren.

U e b e r  
über die einbasischen

1. Einwerthige gesättigte Säuren		Sm.-P.
C <sub>7</sub> {	Benzoëssäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO <sub>2</sub> H 121
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> {	Phenyllessigsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H 75
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> {	o-, m-, p-Toluylsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} \text{o-} \\ \text{m-} \\ \text{p-} \end{matrix} \right.$ 102
		110
		180
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> {	Hydrozimmtsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H 49
		Hydratropasäure . . . . .
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> {	Alphaxylylsäuren . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} \text{o-} \\ \text{m-} \\ \text{p-} \end{matrix} \right.$ 89
		61
		91
		68
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> {	Aethylbenzoëssäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} \text{o-} \\ \text{p-} \end{matrix} \right.$ 112
		112
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> {	Mesitylsäure . . . (1, 3, 5)	106
		106
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> {	Xylylsäure . . . . . (1, 2, 4)	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> < $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 126
		126
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> {	Paraxylylsäure . . . (1, 3, 4)	163
		163
C <sub>10</sub> {	Cuminsäure . . . . . (1, 4, iso-) etc.	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 116
		116

## 2. Einwerthige ungesättigte Säuren

C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> {	Zimmtsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CO <sub>2</sub> H 133
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> {	Atropasäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 106
		106
C <sub>9</sub> {	Phenylpropionsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C≡C-CO <sub>2</sub> H 136

## 6. Ungesättigte Phenolsäuren

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> {	Cumarsäure (o-, p-) . . . . . etc.	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} \text{o-} \\ \text{p-} \end{matrix} \right.$ 208
		205

1) 1, 3, 5 etc., CO<sub>2</sub>H in 1.s i c h t  
aromatischen Säuren

3. Zweiwertige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> {	Salicylsäure (1, 2) } [m-, p-Oxybenzoëssäure] . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ $\left\{ \begin{matrix} \text{o-} \\ \text{m-} \\ \text{p-} \end{matrix} \right.$ 155
		200
		210
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> {	[Anissäure (1, 4) . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (O·CH <sub>3</sub> )·CO <sub>2</sub> H 184
		184
C <sub>9</sub> {	Oxytoluylsäuren . . . . . etc.	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )< $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ —
		—
C <sub>9</sub> {	Hydroparacumarsäure (1, 4) } (Tyrosin (1, 4) . . . . . etc.	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 128
		C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> < $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2-\text{CH} < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix} \end{matrix}$ —

## 4. Zweiwertige ges. Alkohol- und Ketonsäuren

C <sub>8</sub> {	Mandelsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH(OH)-CO <sub>2</sub> H 118
C <sub>9</sub> {	Tropasäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH< $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ 117
C <sub>9</sub> {	Benzoylameisensäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CO <sub>2</sub> H 65
C <sub>9</sub> {	Benzoylessigsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H 103

## 5. Drei- und mehrwertige Phenolsäuren

C <sub>7</sub> {	Protocatechusäure (1:3:4) } [Vanillinsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) 199
		C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH)(O·CH <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> H) 207
C <sub>8</sub> {	Orsellinsäure . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) 176
		C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> H) 222
C <sub>7</sub> {	Tannin . . . . . Chinasäure . . . . . etc.	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> —
		C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )(OH) <sub>4</sub> (CO <sub>2</sub> H) 162

Wie leicht abzuleiten, sind isomer mit der Cuminsäure,  $C_{10}H_{12}O_2$  (p-Isopropylbenzoësäure), zunächst p-Normalpropylbenzoësäure und die entsprechenden o- und m-Verbindungen, dann Aethylmethylbenzoësäuren, Trimethylbenzoësäuren, Phenylbuttersäuren (so viele, als Oxybuttersäuren existiren, s. S. 216) u. s. f.

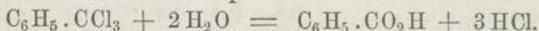
Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimmtsäure und Atropasäure (analog  $\beta$ - und  $\alpha$ -Chloracrylsäure, vgl. a. S. 179).

Weiter sind isomer die Oxytoluylsäuren,  $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$ , mit der Mandelsäure,  $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$ , von denen die ersteren oxydirbar sind zu  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$  (Oxyphthalsäuren, s. S. 443), letztere hingegen Benzoësäure giebt; ferner die Hydrocumarsäuren,  $C_9H_{10}O_3$ , mit der Tropasäure. Erstere gehen durch Oxydation in Oxybenzoësäuren, letztere in Benzoësäure über.

Je nachdem das Carboxyl direct an den Kern oder an eine Seitenkette gebunden ist, zeigen sich Verschiedenheiten z. B. in Bezug auf die Reducirbarkeit; die Amide der betr. Säuren gehen im ersteren Falle durch Reduction in die zugehörigen Alkohole über, nicht aber im letzteren (ebensowenig wie in der Fettreihe); B. 24, 173.

### 1. Einwerthige gesättigte Säuren.

**Benzoësäure**,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ . Entdeckt 1608 im Benzoëharz; dargestellt aus Harn 1785 von *Scheele*. Die Zusammensetzung wurde 1832 von *Liebig* und *Wöhler* ermittelt (classische Untersuchung). Findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus welchem sie durch Sublimation gewonnen werden kann („Acidum benzoicum ex resina“). Ferner im Drachenblutharz, Perubalsam, Tolubalsam, im Castoreum, in den Preisselbeeren. In Verbindung mit Glycoll ist sie als Hippursäure (S. 428) im Pferdeharn enthalten, und resultirt aus dieser beim Kochen mit Salzsäure („acidum benzoicum ex urina“). Wird technisch („ac. benz. e toluole“) gewonnen durch Oxydation von Toluol, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Bittermandelöls aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid; entsteht auch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:



Weisse, glänzende Blättchen oder flache Nadeln. Sm.-P. 121°, S.-P. 250°. Leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe haben einen eigenthümlichen, zum Niessen und Husten reizenden Geruch. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Benzol und Kohlen-säure. Verwendung in der Medicin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön krystallisirende Salze, z. B. Kaliumbenzoat,

$C_6H_5 \cdot$   
+ 3 H<sub>2</sub>O

Vo  
die Dil  
doppelte  
säuren  
eine I  
syntheti  
ähnlich  
(B. 25,

D:  
S.-P. 2  
würzig  
Si

Lösung  
Sie dier

B  
der Sä  
Chlorir  
komme  
es sich

B  
quecks

B  
vollkor  
Wasser  
hydrat

B  
mande

Menge  
amid d  
von B

schafte  
Wasse

Imidel  
A. 19:  
E  
Acetar

$C_6H_5 \cdot CO_2K + \frac{1}{2}H_2O$ , und Calciumbenzoat,  $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$  (glänzende Prismen oder Nadeln).

Vom theilweise oder vollständig hydrirten Benzol leiten sich ab: die Dihydrobenzoësäuren (theoretisch fünf durch Stellung der doppelten Bindungen Isomere zu erwarten), die Tetrahydrobenzoësäuren (drei Isomere vorauszusehen, zwei bekannt, A. 271, 231) und eine Hexahydrobenzoësäure, welche aus Benzoësäure und auch synthetisch (B. 26, 2248; 27, 1230) erhalten wurde; Sm.-P. 31°. Sehr ähnlich ist eine im Erdöl von Baku enthaltene Hexanaphthencarbonsäure (B. 25, 3661).

*Ester, Anhydride, Amide etc. der Benzoësäure.*

Die Ester, z. B. Benzoësäureäthylester,  $C_6H_5 \cdot CO_2(C_2H_5)$ , S.-P. 213°, werden nach S. 183 erhalten und sind angenehm gewürzig riechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Sie entstehen auch durch Schütteln der Alkohole in wässriger Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Schotten; Baumann). Sie dienen vielfach zur Erkennung und Bestimmung von Alkoholen.

Benzoylchlorid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$  (Liebig und Wöhler), aus der Säure durch Phosphorpentachlorid, sowie technisch durch Chloriren des Benzaldehyds zu gewinnen, S.-P. 194°, ist das vollkommenste Analogon des Acetylchlorids, aber beständiger, indem es sich mit kaltem Wasser nur langsam (schnell mit heissem) verseift.

Benzoylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$  (aus Benzoylchlorid und Cyanquecksilber), dient zur Synthese von Benzoylameisensäure (s. d.).

Benzoësäureanhydrid,  $(C_6H_5 \cdot CO)_2O$  (Gerhardt), ist das vollkommene Analogon des Essigsäureanhydrids. Es bildet in Wasser unlösliche Prismen vom Sm.-P. 39°, siedet unzersetzt und hydratisirt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzonitril,  $C_6H_5 \cdot CN$  (s. S. 419), ist ein nach Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Oel. Ist in geringer Menge im Steinkohlentheer enthalten. Darstellung: Aus Benzamid durch Phosphorpentachlorid (s. S. 192) oder durch Destilliren von Benzoësäure mit Sulfoeyanammonium. Besitzt alle Eigenschaften eines Nitrils: vereinigt sich langsam mit nascirendem Wasserstoff (zu Benzylamin), leicht mit Halogenwasserstoff (zu Imidchlorid, S. 192, mit Aminen zu Amidinen (s. S. 194 und A. 192, 1), mit Hydroxylamin zu Amidoximen (S. 195) u. s. f.

Benzamid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ , entspricht vollständig dem Acetamid und entsteht leicht aus Benzoylchlorid und Ammoniak

oder Ammoncarbonat oder durch Einwirkung fast concentrirter Schwefelsäure auf Benzonitril. Perlmutterglänzende Tafeln vom Sm.-P. 130°; siedet unzersetzt; ist in heissem Wasser leicht löslich.

In das Benzamid können wieder *Alkoholradicale* wie Phenyl- etc.-gruppen eintreten, in letzterem Falle unter Bildung von z. B.:

**Benzanilid**,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$  [Anilid (siehe S. 361) der Benzoësäure], welches man leicht aus Anilin und Benzoësäure darstellen kann. Weisse Blättchen, Sm.-P. 158°, destillirt unzersetzt.

**Thiobenzamid**,  $C_6H_5 \cdot CS \cdot NH_2$ , entsteht durch Vereinigung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff, sowie durch Erhitzen von Benzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , mit Schwefel. Gelbe Nadeln.

**Benzhydrazid**, Benzoylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHNH_2$ , aus Hydrazinhydrat und Benzoësäureester leicht zugänglich [J. pr. Ch. (2) 50, 295], giebt mit salpetriger Säure

**Benzazid**, Benzoylazimid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \begin{matrix} \diagup N \\ || \\ \diagdown N \end{matrix}$ , das beim Verseifen neben Benzoësäure Stickwasserstoffsäure,  $N_3H$ , liefert [Curtius, J. pr. Ch. (2) 50, 285].

Ein amidartiger Abkömmling der Benzoësäure ist auch die

**Hippursäure**,  $C_9H_9NO_3$ , =  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , ebenso vom Glycocoll (als Ammoniakderivat) ableitbar und z. B. durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Glycocoll darzustellen (B. 17, 1663). Ist im Pferdeharn und auch im Harn anderer Pflanzenfresser enthalten. Bei Einführung von Benzoësäure oder Toluol in den Organismus werden dieselben in Form von Hippursäure wieder abgeschieden. Rhombische Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem. Zersetzt sich beim Erhitzen; bildet Salze, Ester, Nitroderivate etc.

#### *Chlor-, Nitro-, Amido- und Sulfobenzoësäuren.*

Der Wasserstoff der Benzoësäure ist durch Halogen ersetzbar, unter Bildung von z. B.  $C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ , **Chlorbenzoësäure**. Bei Bildung der Monosubstitutionsproducte nimmt das Halogen zum Carboxyl die *Metastellung* ein. Salpetersäure nitriert leicht (am besten als Salpeterschwefelsäure), wobei hauptsächlich *Meta-Nitrobenzoësäure* neben weniger o- und sehr wenig p-Säure entsteht.

Die durch Reduction entstehenden **Amidobenzoësäuren**,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ , sind gleichzeitig Basen und Säuren, und daher dem Glycocoll in ihrem chemischen Charakter ähnlich. Bezüglich ihrer Constitution siehe auch S. 324.

Mit salpetriger Säure liefern sie **Diazobenzoësäuren**,

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N=N \\ CO_2 \end{array} \right\rangle$ , welche den Diazobenzolsulfosäuren entsprechen.

Die *o*-Amidobenzoësäure, **Anthranilsäure**, wird auch aus Phtalimid nach der *Hofmann'schen* Reaction (vgl. Säureamide, Verhalten, sub 5) sowie durch Oxydation von Indigo gewonnen; sie bildet (im Gegensatz zur *m*- und *p*-Säure) ein inneres Anhydrid, das **Anthranil**,

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle$  (vgl. hierzu B. 28, 1383).

Durch Reduction geht sie in **Hexahydroanthranilsäure**,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H \cdot H_6$ , ein Analogon der Amidoessigsäure, Sm.-P. 274° unter Zersetzung, über (B. 27, 2470).

**Diamidobenzoësäuren**,  $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$ , s. S. 330.

Die **Sulfobenzoësäuren**,  $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$ , sind zweibasische Säuren. Ein Ammoniakderivat der *o*-Sulfobenzoësäure ist das

„**Saccharin**“,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} SO_2 \\ CO \end{array} \right\rangle NH$  (ein dem Phtalimid vergleichbares Säureimid); weisses, krystallinisches Pulver, fast 300 mal süsser als Rohrzucker; wird daher als Zuckerersatz verwendet.

Ueber das bei *o*-*o*-disubstituirten Benzoësäuren gültige Esterificirungsgesetz s. S. 334, 4.

#### Säuren $C_8H_8O_2$ .

1. Die drei **Toluylsäuren**,  $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ , sind aus den drei Xylole darstellbar. **Paratoluylsäure** wird aus *p*-Toluidin durch Verseifung des nach *Sandmeyer's* Reaction erhältlichen *p*-Cyanatoluols dargestellt (A. 258, 9). — Isomer ist die

2. **Phenylessigsäure**, *o*-**Toluylsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*Canizzaro* 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyanalkalium, wobei zunächst **Benzylecyanid**,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$  (S.-P. 232°, s. S. 420), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76°, S.-P. 262°.

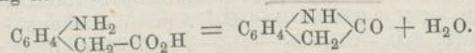
Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 423).

Sie ist sowohl im Benzolkern als auch in der Seitenkette substituierbar. In letzterem Falle entstehen z. B.:

**Phenylchloroessigsäure**,  $C_6H_5-CHCl-CO_2H$ , und

**Phenylamidoessigsäure**,  $C_6H_5-CH(NH_2)-CO_2H$ ,

Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Monochloroessigsäure und der Amidoessigsäure besitzen. Isomer mit der Phenylamidoessigsäure sind die drei **Amidophenylessigsäuren**,  $C_6H_4(NH_2)-CH_2-CO_2H$ , von denen die *o*-Säure wegen ihrer nahen Beziehung zur Indigogruppe interessant ist. Sie existirt nicht in freier Form, sondern geht bei der Abscheidung in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol (s. d.), über:



Eine solche innere Anhydridbildung ist bei derartigen Ortho-Verbindungen (im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen) sehr häufig zu beobachten (siehe Indol). Sie kann im vorliegenden Falle der Theorie nach in zweierlei Weise erfolgen, indem entweder ein Wasserstoffatom des Amids mit OH, oder indem beide Amidwasserstoffatome mit O austreten. Diese beiden Fälle sind von *Baeyer* als „*Lactambildung*“ und „*Lactimbildung*“ unterschieden worden.

Das Oxindol ist ein Lactam, während das Isatin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ CO \end{array} \right\rangle C.OH$  (s. d.), ein Lactim der o-Amidophenylglyoxylsäure (S. 437) ist.

Sowohl ein Lactam wie ein Lactim enthalten leicht ersetzbaren Wasserstoff; derselbe befindet sich in ersterem Falle in der Imidgruppe, in letzterem im Hydroxyl.

Sind die durch Eintritt von Alkyl an Stelle dieses Wasserstoffatoms entstehenden Verbindungen sehr beständig, so ist in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden, sie sind Derivate der Lactame; sind sie aber leicht verseifbar, so sind sie Aether der Lactime, ihr Alkyl ist an Sauerstoff gebunden.

Mit Toluylsäure isomer ist endlich die merkwürdige **p-Methylen-dihydrobenzoësäure**,  $C_8H_8O_2$ , ein Abbauprodukt des Anhydroecgonins (s. d.), in welcher die Parakohlenstoffatome durch  $CH_2$  brückenartig verbunden zu sein scheinen (*Einhorn*, *Willstätter*, A. 280, 96; B. 27, 2823). — Ueber hydrirte Toluylsäuren s. z. B. A. 280, 159.

Säuren  $C_9H_{10}O_2$  (s. Tab. S. 424).

1. *Dimethylbenzoësäuren*,  $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$  (*Xylolecarbonylsäuren*). Sechs möglich, vier bekannt.

*Mesitylsäure* entsteht durch Oxydation des Mesitylens, *Xylylsäure* und *Paraxylylsäure* durch die des Pseudocumols. Mit ihnen sind isomer die

2. *Phenylpropionsäuren*,  $C_6H_5-C_2H_4-CO_2H$ . Können entweder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Derivate der Propionsäure sein.

Die  $\beta$ -*Phenylpropionsäure*, *Hydrozimmtsäure*,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CO_2H$ , entsteht aus Zimmtsäure durch Natriumamalgam, und bei der Fäulniss von Eiweissstoffen. Feine Nadeln. Sm.-P. 48°, S.-P. 280°.

Man kennt viele Substitutionsproducte etc., unter denen das

**o-Nitrozimmtsäuredibromid**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NO_2 \\ CHBr-CHBr-CO_2H \end{array} \right\rangle$ , zum Indigo in naher Beziehung steht (s. diesen). Derivate der Hydrozimmtsäure sind auch die **Phenyl- $\alpha$ -amidopropionsäure** (*Phenylalanin*),  $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$ , und die **Phenyl- $\beta$ -amidopropionsäure**,  $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_2-CO_2H$ , welche beide synthetisch

darstell  
weisses

D

ist nic  
Hydro

D

$C_6H_5-$   
säure (

C

wird z  
perma

Aldehy

Oxyda

siedet

I

I

dorff

Darst  
leicht

mit K

gespa

Liefer

säure

den F

Zimm

(vgl.  
Sm.-P

liche  
darste

spricht

existi

zimm

Allozi

darstellbar sind, und von denen die erstere bei der Fäulnis des Eiweisses, wie beim Keimen von z. B. *Lupinus luteus* entsteht.

Die isomere *o*-Amidohydrozimmtsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow C_2H_4 \end{matrix} - CO_2H$ , ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam“ (s. o.), Hydrocarbostyryl,  $C_6H_5NO$ , ein Chinolinderivat, über.

Die  $\alpha$ -Phenylpropionsäure, Hydratropasäure,  $C_6H_5-CH(CH_3)-CO_2H$ , wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (S. 432) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

### Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ .

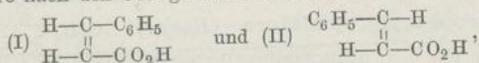
**Cuminsäure, *p*-Isopropylbenzoësäure**,  $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$ , wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten (jenes Oel enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminal s. S. 414). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im thierischen Organismus. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet unzersetzt; bildet mit Kalk destillirt Cumol.

Isomer: Normalpropylbenzoësäure. Siehe a. S. 346.

## 2. Einwerthige ungesättigte Säuren.

1. **Zimmtsäure**,  $C_9H_8O_2$ , =  $C_6H_5-CH=CH-CO_2H$  (*Trommsdorff* 1780), findet sich im Peru- und Tolubalsam wie im Storax. Darstellung nach S. 422. Nadeln oder Prismen, in heissem Wasser leicht löslich. Sm.-P. 133°, S.-P. 300°. Wird beim Schmelzen mit Kali unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure und Essigsäure gespalten und geht auch durch Oxydation in erstere über. Liefert Salze, Ester etc.; auch Additionsproducte, z. B. Zimmtsäuredibromid,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2H$ ; ferner vermögen in den Benzolkern wieder Cl, Br,  $NO_2$ ,  $NH_2$  etc. einzutreten.

Die Theorie verlangt die Existenz einer zweiten *stereoisomeren* Zimmtsäure nach den Configurationsformeln:



(vgl. S. 24 und 176). Thatsächlich existirt eine Allozimmtsäure, Sm.-P. 68°, in den Cocablättern enthalten, welche leicht in gewöhnliche Zimmtsäure überführbar und aus Phenylpropionsäuredibromid darstellbar ist und daher wahrscheinlich der Configuration (I) entspricht, so dass der Zimmtsäure Formel (II) zukommt. Ausserdem existirt noch eine dimorphe (physicalisch isomere) Form, die „*Isosäure*“, Sm.-P. 57°, welche schon durch längeres Liegen in Allozimmtsäure übergeht. *Liebermann*, B. 23, 24, 25, 27, 2037;

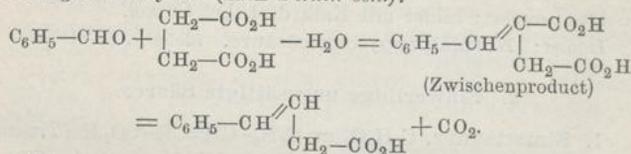
ferner B. 23, 3130; A. 287, 1. Vom Zimmtsäuredibromid sind zwei optisch active Modificationen bekannt (B. 26, 1659).

**o- und p-Nitrozimmtsäure**,  $C_6H_4(NO_2)-CH=CH-CO_2H$ , entstehen durch Nitriren der Zimmtsäure. Die Ortho-Verbindung ist von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Durch Reduction liefert sie **o-Amidozimmtsäure**,  $C_6H_4(NH_2)-CH=CH-CO_2H$  (gelbe, feine Nadeln), welche durch Abspaltung von Wasser sehr leicht in ihr Lactim Carbestyryl (=  $\alpha$ -Oxychinolin, s. d.) übergeht.

Das Radical der Zimmtsäure ( $C_6H_5-CH=CH-CO$ ) heisst „*Cinnamyl*“; die Gruppe ( $C_6H_5-CH=CH$ ) dagegen „*Cinnamenyl*“.

2. **Atropasäure**,  $C_9H_8O_2$ , ist ein Spaltungsproduct des Atropins. Monokline Tafeln. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und  $\alpha$ -Toluylsäure.

3. ( $\gamma$ )-**Phenylisocrotonsäure**,  $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO_2H$ , entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):



Interessant wegen ihres Uebergangs in  $\alpha$ -Naphtol (s. d.).

4. **Phenylpropioisäure**,  $C_9H_6O_2$ , =  $C_6H_5-C\equiv C-CO_2H$  (*Glaser* 1870), entsteht aus Zimmtsäureäthylester durch Addition von Brom, und Erhitzen des gebildeten Dibromids,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CO_2C_2H_5$ , mit alkoholischem Kali (so wie Aethylen durch Brom in Aethylenbromid und dies durch Kali in Acetylen verwandelt wird). Lange glänzende Nadeln, sublimirbar. Sm.-P. 136 bis 137°.

Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Phenylacetylen (S. 348). Reducirbar zu Hydrozimmtsäure.

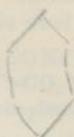
**o-Nitrophenylpropioisäure** (*Baeyer*),  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown C\equiv C \end{array} -CO_2H$ , wird analog aus o-Nitrozimmtsäureäthylester gewonnen (A. 212, 140). Technisch interessant wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure.

### 3. Zweiwerthige (gesättigte) Phenolsäuren.

*Bildungsweisen* s. S. 421; auch z. B. durch Oxydation der Homologen des Phenols und der Oxyaldehyde, welche Oxydation durch Schmelzen mit Alkalien bewirkt werden kann.



NH<sub>2</sub> 932  
~~1000~~  
 1000



000  
 1000

500 : 932  
 50 : 93  
 100 : 186  
 ————  
 11

84  
 6  
 84  
 ————  
 164  
 3  
 ————  
 492

1) 200, + 30, Anhydr.

2) 200, + 16, H<sub>2</sub>O, + 20,  
 Wein

3) 180 + 200, As. valeryl



$NH_2$  932  
~~ON~~ ~~1000~~  
~~1000~~



000  
 1000

500

9

84  
 6  
 84

164  
 3

492

500 : 932

= 50 : 93

100 : 186  
 //

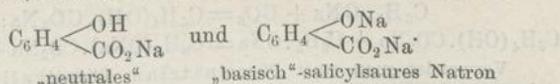
1) 200, + 30. Anhydr.

2) 200, + 16,  $\frac{1}{2} H_2O_4$  + 20.

3) 180 + 200,  $H_2$  radikal



Die Phenolsäuren bilden sowohl als Carbonsäuren wie als Phenole Salze, so z. B. die Salicylsäure die zwei Salzreihen:



Ersteres Salz ist gegen Kohlensäure beständig, letzteres wird als Salz eines Phenols in wässriger Lösung durch diese Säure zerlegt und in ersteres übergeführt. Gegen Natriumcarbonat verhalten sich also die zweiwerthigen Phenolsäuren wie einbasische Säuren. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome gegen Alkyl, so entstehen Verbindungen wie

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , welche durch Kochen mit Kali nur halbseitig verseift werden [z. B. zu  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ]. Solche Aethersäuren zeigen ganz den Charakter einbasischer Säuren; ihr Alkoholradical wird erst durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eliminirt (s. S. 396).

Die o-Oxysäuren ( $\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:2$ ) sind im Gegensatz zu ihren Isomeren mit Wasserdämpfen flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt und sind leicht in Chloroform löslich.

Die m-Oxysäuren sind beständiger wie die o- und p-Verbindungen; während die meisten der letzteren beim raschen Erhitzen oder durch concentrirte Salzsäure bei  $220^\circ$  in Kohlensäure und Phenole zerfallen, bleiben jene unverändert.

Die Phenolsäuren sind durch Halogen oder Salpetersäure weit leichter in Substitutionsproducte etc. überführbar, als die einwerthigen einbasischen Säuren (so wie die Phenole weit leichter angreifbar sind als die Benzolkohlenwasserstoffe).

### Oxybenzoësäuren, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ .

#### 1. Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure ( $\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:2$ ).

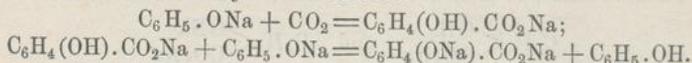
Entdeckt 1839 von Piria.

Vorkommen in den Blüten von Spiraea Ulmaria, als Methyl-ester im Wintergrünöl (S. 88) etc. Entsteht durch Oxydation des Saligenins etc. (S. 415), beim Schmelzen von Cumarin, Indigo, o-Kresol etc. mit Kali; durch Diazotirung der o-Amidobenzoësäure u. s. f. Weiteres s. S. 421.

Darstellung. a) Man erhitzt Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180 bis  $220^\circ$  (Kolbe, Ann. 113, 125; 115,

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

201 etc.). Dabei destillirt die Hälfte des Phenols über und es resultirt basisch salicylsaures Natron:



Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedriger Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere Para-Oxybenzoëssäure. Analog zersetzt sich neutrales salicylsaures Kali,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{K}$ , bei 220° in Phenol und basisch p-oxybenzoësaures Kali.

b) Man erhitzt Kohlensäure mit Phenolnatrium in geschlossenen Gefäßen auf 130°, wobei neutrales salicylsaures Natron entsteht (*Schmitt*, B. 20, R. 302). Zwischenproduct ist phenolkohlensaures Natron,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{ONa}$  (S. 397).

Farblose, vierseitige, monokline Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sm.-P. 159°. Sublimirbar, aber bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Phenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung violett. Wichtiges Antisepticum. Bildet zwei Reihen von Salzen (das basische **Kalksalz** ist in Wasser unlöslich); ferner zwei Arten von Derivaten: erstens als Säure Chloride, Ester etc., zweitens als Phenol Methyläther etc., z. B. Aethylsalicylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$  (s. S. 395).

**Salol**, *Salicylsäure-phenylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol (B. 20, R. 351) und durch Erhitzen von Salicylsäure auf 220°. Weisse Krystalle. Wirkt antiseptisch. Von anderen Phenolen leiten sich analoge Salole ab, z. B. vom Acetyl-p-amidophenol das **Salophen**. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salols auf 300° entsteht unter Umlagerung das Natriumsalz der isomeren „**Phenylsalicylsäure**“,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}$  (B. 21, 501).

**o-Hexahydrosalicylsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_6$ , Sm.-P. 111°, ist aus Hexahydroanthranilsäure (S. 429), sowie synthetisch aus Pimelinsäure (B. 27, 2475) erhalten worden.

2. **m-Oxybenzoëssäure** resultirt aus m-Amidobenzoëssäure durch Diazotirung, besser aus m-Sulfobenzoëssäure durch Kalischmelze. Mikroskopische Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht.

3. **p-Oxybenzoëssäure**. Monokline Prismen (+1 H<sub>2</sub>O). Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht. Ihr Methyläther, die

**Anissäure**,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , wird durch Behandeln von p-Oxybenzoëssäure mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl, und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethyläthers dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation von Anisöl. Schöne rhombische Prismen. Ist

zufolge  
sondern  
gang ir

P  
enthalt  
Flache

1.

kommt  
Cumari

2.

Fäulnis

C<sub>6</sub>

findet

krank

Horn

verdat

S

tralisir

I

S. 417

Alkoh

Seiten

dation

S

der F

zuglei

produ

barkei

den P

liche

als Al

Säure

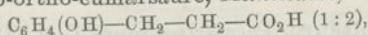
zufolge der Esterificirung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Uebergang in Anisol s. S. 396.

Säuren  $C_8H_8O_3$ .

p-Oxyphenylessigsäure,  $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulniss von Eiweiss beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt.

Säuren  $C_9H_{10}O_3$ .

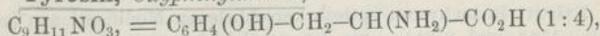
1. Hydro-ortho-cumarsäure, Melilotsäure,



kommt in Melilotus officinalis vor und entsteht durch Reduction des Cumarins.

2. Die isomere Hydro-para-cumarsäure (1:4) entsteht bei der Fäulniss des Tyrosins (s. u.). Monokline Krystalle. Sm.-P. 128°.

Tyrosin, Oxyphenylalanin,



findet sich in altem Käse (*τυρός*), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse etc., und entsteht aus Eiweiss, Horn etc. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulniss. Feine, seideglänzende Nadeln.

Synthese: A. 219, 161. Giebt nach dem Sulfuriren und Neutralisiren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. Alkohol-, Keton- und Aldehydsäuren.

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 417 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, dass es bei der Oxydation der Seitenkette eliminirt wird.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylirte etc. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroproducte etc. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydirbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direct darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole können manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasser-

stoff etc. esterificiren unter Bildung von halogensubstituirtten Säuren etc. Ferner sind sie durchaus einbasische Säuren.

Die Alkoholsäuren können primär, secundär oder tertiär sein (s. S. 217). Die tertiären vermögen zuweilen direct aus solchen Säuren  $C_nH_{2n-8}O_2$ , welche ein tertiäres Wasserstoffatom ( $\equiv CH$ ) enthalten, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zu entstehen.

Für die *Ketonsäuren* gilt ganz Entprechendes. Als Ketone sind sie reducirbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (secundären) Alkoholsäuren; ferner reagiren sie mit Hydroxylamin etc.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsäuren etc. denkbar; desgl. Phenolalkoholsäuren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) u. s. f.

1. *Mandelsäure, Phenylglycolsäure*,  $C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$  (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$  (S. 413; s. a. S. 142). Glänzende Krystalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen (vergl. B. 16, 1565 und 2721). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure,  $CH_3-CH(OH)-CO_2H$ ; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoësäure); durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Phenyllessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die *Hydrindinsäure*,  $C_6H_4(NH_2)-CH(OH)-CO_2H$ , deren Lactam das Dioxindol (s. d.) ist.

2. *o-Oxymethylbenzoësäure*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot OH \end{matrix}$  (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das *Phtalid*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} > O$ , übergeht. Letzteres ist ein  $\gamma$ -Lacton (s. S. 226); es entsteht durch Reduction der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimirbar.

3. *Tropasäure*,  $C_9H_{10}O_3$ , =  $C_6H_5-CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot OH \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ , wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure und existirt in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modificationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differiren.

Von den *Phenyl- $\alpha$ -oxypropionsäuren* heisst die  $\alpha$ -Verbindung,  $CH_3-C(OH)(C_6H_5)-CO_2H$ , *Atrolactinsäure* (darstellbar aus Atropasäure), die  $\beta$ -Säure,  $C_6H_5-CH_2-CH(OH)-CO_2H$ , kurzweg „*Phenylmilchsäure*“. Letztere steht zur Zimmtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

4. *Benzoylameisensäure, Phenylglyoxylsäure*,  $C_6H_5-CO-CO_2H$ , entsteht synthetisch aus Benzoyléyanid,

$C_6H_5 \cdot$   
Salzsä  
phenol  
unzers  
thioph  
Reacti  
I  
(aus o  
o-AN  
(weisse  
Anhyd

5  
ein ve  
versch  
des (in  
von P  
Eingie  
wirku  
Natriu  
bis 90  
gefärb  
 $C_6H_5-$   
f  
 $C_6H_4$   
Vgl. A

selben  
Resor  
Brenz

verse  
schm  
aus I  
carbo  
löslic  
grün  
gefär  
schaf

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$  (S. 427), durch Verseifung mit kalter, rauchender Salzsäure (*Claisen* 1877), und auch aus Mandelsäure oder Acetophenon durch vorsichtige Oxydation. Allmählig erstarrendes, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Reagirt ähnlich dem Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure. Zeigt die normalen Reactionen der Ketonsäuren.

Die *o*-Nitrobenzoylameisensäure,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2H$  (aus *o*-Nitrobenzoylcyamid dargestellt), liefert bei der Reduction die *o*-Amidobenzoylameisensäure, *Isatinsäure*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \cdot CO_2H$  (weisses Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (*Lactim*) *Isatin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \cdot CO \cdot C_1(OH)$  (s. d. u. S. 430), übergeht.

5. *Benzoylessigsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (*Baeyer*), ist ein vollständiges Analogon der Acetessigsäure und wie diese in der verschiedensten Art zu Synthesen verwendbar. Man erhält sie in Form des (in kalter Natronlauge löslichen) Aethylesters durch Auflösen von Phenylpropionsäureäthylester in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser (B. 16, 2128), ferner durch Einwirkung von Essigester auf Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (*Claisen-Lowman*, B. 20, 651). Krystallinisch, Sm.-P. 85 bis 90°. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Geht leicht unter Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , über.

6. *o*-Aldehydobenzoësäure, *Halbaldehyd der Phitalsäure*,  $C_6H_4(CHO)COOH$ , sei als Vertreter der Aldehydsäuren erwähnt. Vgl. A. 239, 78; B. 29, 174; ferner bei Opiansäure.

### 5. Drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren.

*Dioxybenzoësäuren*,  $C_6H_3(OH)_2CO_2H$ .

Es sind sechs Dioxybenzoësäuren möglich und bekannt. Eine derselben leitet sich vom Hydrochinon, zwei vom Brenzcatechin, drei vom Resorcin ab; man nennt sie entsprechend *Hydrochinoncarbonsäure*, *Brenzcatechin-carbonsäuren* ( $\nu$  und  $\alpha$ ) und *Resorcyllsäuren* ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ).

1. *Protocatechusäure*,  $(CO_2H:OH:OH = 1:3:4)$ , aus verschiedenen Harzen (*Catechu*-, *Benzoëharz*, *Kino*) durch schmelzendes Alkali gewonnen. Synthetisch entsteht sie z. B. aus Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$ , beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben der Säure 1:2:3). Glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün, dann auf Zugabe von sehr wenig Soda blau, dann roth gefärbt wird. Besitzt, wie Brenzcatechin, reducirende Eigenschaften.

Ihr Monomethyläther ist die durch Oxydation des Vanillins (S. 415) entstehende **Vanillinsäure**,  $C_6H_3(CO_2H)(O.CH_3)(OH)$ .

Ihr Dimethyläther ist die **Veratrumsäure**,  $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)_2$ , des Sabadillsamens (*Veratrum Sabadilla*); ihr Methylenäther die **Piperonylsäure**,  $C_6H_3(CO_2H)OCH_2$ , welche u. A. durch Oxydation der Piperinsäure (S. 440) sich bildet.

2. **Hydrochinoncarbonsäure** (1:2:5) entsteht aus Hydrochinon und Kaliumbicarbonat. Glänzende Nadeln. Sm.-P. 200°. Ist oxydirbar zu **Chinoncarbonsäure**,  $C_6H_3(O_2)CO_2H$ .

3. Homolog ist die **Orsellinsäure**,  $C_8H_8O_4$ , gleich  $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$ , welche in verschiedenen Flechten enthalten ist und deren Erythritäther, das Erythrin (S. 211), gleichfalls in Flechten (*Roccella*) vorkommt.

Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

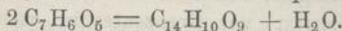
#### *Trioxybenzoësäuren.*

**Gallussäure**,  $C_7H_6O_6$ , =  $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$  [ $CO_2H:(OH)_3 = 1:3:4:5$ ], findet sich in den Galläpfeln, im Thee und manchen anderen Pflanzen, als Glucosid in einigen Gerbsäuren. Entsteht aus Tannin durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Schimmeln seiner Lösung; ist auch verschiedentlich synthetisch dargestellt worden. Feine, seideglänzende Nadeln (+ 1 H<sub>2</sub>O), in heissem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol; reducirt Gold- und Silbersalze; giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ist wie Pyrogallussäure in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung oxydirbar.

Ein Wismuthsubgallat, **Dermatol**,  $C_7H_5O_5Bi + 2H_2O$ , wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Isomer ist die **Pyrogallolcarbonsäure** (1:2:3:4).

**Tannin**, **Gallusgerbsäure**,  $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$ , eine farblose, amorphe, glänzende Masse, in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol und fast nicht in Aether löslich, ist der Hauptbestandtheil der Galläpfel und auch im Sumach (*Rhus coriaria*), im Thee etc. enthalten. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure über und wird umgekehrt aus letzterer z. B. durch Phosphoroxchlorid unter Wasserabspaltung erhalten:



Es ist also ein Anhydrid der Gallussäure: „*Digallussäure*“.

D  
gefärbt  
zum L  
zogen,  
D  
lösliche  
D  
**Kinog**  
gerbsä  
(Eiche  
derselb  
von G  
sind (s  
z. B. ?  
Löslich  
tinten  
wandt  
lösung

I  
ist ein  
Prism  
bekan

vorha  
Salicy  
Aus i  
durch  
in he  
Die a

des  
der  
o-Cu  
anhy

und

Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Tannin hat Verwandtschaft zur thierischen Haut und zum Leim und wird durch diese Körper seinen Lösungen entzogen, wobei die Haut in Leder übergeht („Gerbsäure“).

Das **Quecksilbersalz** wird innerlich verwendet, desgl. eine alkalilösliche Acetylverbindung („*Tannigen*“).

Dem Tannin sind als Gerbstoffe eine Menge anderer Gerbsäuren: **Kinogerbsäure**, **Catechugerbsäure** (*Mimosa catechu*), **Moringagerbsäure** (*Morus tinctoria*), **Kaffeegerbsäure**, **Eichengerbsäure** (Eichenrinde), **Chinagerbsäure** (Chinarinde) etc. analog. Die meisten derselben sind von complicirterer Zusammensetzung, indem sie Aether von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glucosen („*Glucoside*“) sind (s. d.) und demgemäss beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch grosse Löslichkeit in Wasser, herben, adstringirenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol und Verwandtschaft zur thierischen Haut, sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisirt.

#### *Tetraoxybenzoësäuren.*

Die **Chinasäure**,  $C_7H_{12}O_6$ , der Chinarinde, Kaffeebohnen etc. ist eine *Hexahydrotetraoxybenzoësäure*,  $C_6H_4 \cdot H_6 \cdot (OH)_4 \cdot CO_2H$ . Weisse Prismen. Optisch activ. Daneben ist auch eine inactive Modification bekannt.

### 6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

#### *Oxyzimmtsäuren.*

**Cumarsäuren**,  $C_6H_4(OH)-CH=CH-CO_2H$ .

Die **Ortho-Cumarsäure** ist im Steinklee (*Melilotus officinalis*) vorhanden und aus o-Amidozimmtsäure durch Diazotirung, sowie aus Salicylaldehyd nach der *Perkin'schen* Reaction (S. 422) darstellbar. Aus ihrem inneren Anhydrid ( $\delta$ -Lacton), dem **Cumarin**, entsteht sie durch Lösen in concentrirter Kalilauge (als Kaliumsalz). Lange Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt unter Zersetzung. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

Das **Cumarin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O-CO \\ \diagdown CH=CH \end{matrix}$ , ist das aromatische Princip des Waldmeisters (*Asperula odorata*) und kommt auch sonst in der Natur vor, z. B. in den Tonkabohnen. Entsteht aus der o-Cumarsäure durch Wasserabspaltung, z. B. mittelst Essigsäureanhydrid. Bildung aus Phenol durch Aepfelsäure etc. s. S. 423. Glänzende Prismen. Sm.-P.  $67^\circ$ , S.-P.  $290^\circ$ . In Alkohol und Aether wie in heissem Wasser leicht löslich.

Isomeren in der Cumarsäurereihe: *Fittig*, A. 216, 119, 170.

*Dioxyzimmtsäuren.*

Hierhin gehört die **Kaffeesäure**,  $C_6H_3(OH)_2(CH=CH-CO_2H)$ ,  
 $= C_9H_8O_4$  (aus Kaffeegerbsäure, gelbliche Prismen), deren Mono-  
 methyläther die **Ferulasäure** ist (aus *Asa foetida*); ferner die isomere  
**Umbellsäure**, gleich p-Oxy-o-Cumarsäure, welche leicht in ein dem  
 Cumarin entsprechendes Anhydrid, das **Umbelliferon** (in Daphne-  
 Arten), übergeht. — Verwandt ist die **Piperinsäure**:

$$C_6H_3 \left( \begin{array}{c} O \\ \diagup \\ \diagdown \\ O \end{array} \right) CH_2 \cdot CH=CH-CH=CH-CO_2H$$

(lange Nadeln), ein Spaltungsproduct des Piperins (s. d.).

*Trioxyzimmtsäuren.*

Dioxycumarine sind das **Aesculetin**,  $C_6H_2(OH)_2 \begin{array}{l} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -CO \quad CH=CH' \end{array}$  und  
 das isomere **Daphnetin**, deren Glucoside (**Aesculin** und **Daphnin**)  
 in der Rosskastanie, resp. in Daphne-Arten sich finden. Sie sind wie  
 die Dioxyzimmtsäuren synthetisch zugänglich (z. B. B. 16, 2119; 17, 2187).

**B. Zweibasische Säuren.**

Die zweibasischen Säuren nehmen in der aromatischen  
 Reihe genau dieselbe Stellung ein wie die zweibasischen Säuren  
 $C_nH_{2n-2}O_4$  in der Fettreihe. Sie bilden also je zwei Arten von  
 Derivaten (Eestern, Chloriden, Amiden etc.).

Die beiden Carboxylgruppen, welche sie der Theorie nach  
 enthalten, können entweder beide im Kern, oder beide in der  
 (den) Seitenkette(n), oder auf diese vertheilt vorhanden sein.

Natürlich giebt es auch wieder zweibasische Phenolsäuren etc.

*Benzoldicarbonsäuren,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ .*

1. **Phtalsäure**,  $C_6H_4(CO_2H)_2$  (1:2) (1836 *Lawrent*), ent-  
 steht durch Oxydation aller o-Biderivate des Benzols, welche  
 zwei Kohlenstoffseitenketten enthalten, mittelst Salpetersäure  
 oder Kaliumpermanganat (betr. Chromsäure, s. S. 342); besonders  
 durch Oxydation von Naphtalin mit Salpetersäure oder Chrom-  
 säuremischung; auch von Anthracenderivaten.

Kurze Prismen oder Blättchen, in heissem Wasser, Alkohol  
 und Aether leicht löslich, Sm.-P. 213°. Geht beim Erhitzen über  
 den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (s. u.). Verliert beim  
 Erhitzen mit wenig Kalk ein, mit viel Kalk zwei Molecüle Kohlen-

säure u  
 Chroms  
 dann T  
 Ihr Ba  
 P.

lange,  
 Dient

P.  
 Succini  
 P.  
 pentact  
 tution

z. B. m  
 pheno  
 2

(A. 27  
 schwei  
 Anhyd

3  
 p-Xyl  
 öls.  
 Kalium  
 Wasse  
 Baryu

I  
 269, 5  
 Die Is  
 lung  
 die r  
 (Stere  
 jener  
 lich s

fünf  
 säure  
 stereo  
 hydro  
 bei je

säure unter Bildung von Benzoësäure resp. Benzol. Wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Vermag mit Natriumamalgam Di-, dann Tetra-, schliesslich Hexahydrophthalsäuren (s. u.) zu bilden. — Ihr Baryumsalz,  $C_6H_4(CO_2)_2Ba$ , ist in Wasser schwer löslich.

**Phtalsäureanhydrid**,  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right\rangle O$ , bildet prächtige, lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P.  $128^\circ$ , S.-P.  $284^\circ$ . Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen (siehe Fluorescein).

**Phtalimid**,  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CO \\ CO \end{array}\right\rangle NH$ , entspricht in vieler Hinsicht dem Succinimid.

**Phtalylchlorid**, welches aus Phtalsäure durch Phosphor-pentachlorid entsteht, scheint eigenthümlicher Weise nicht die Constitution  $C_6H_4(COCl)_2$ , sondern  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} COCl_2 \\ CO \end{array}\right\rangle O$ , zu besitzen, indem es

z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid,  $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} C(C_6H_5)_2 \\ CO \end{array}\right\rangle O$ , Phtalophenon (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phtalid.

2. **Isophtalsäure** (1:3) wird aus Metaxylyl dargestellt (A. 276, 256). Krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in feinen, langen Nadeln und sublimirt ohne Anhydridbildung. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

3. **Terephtalsäure** (1:4) entsteht durch Oxydation des p-Xylols, Cymols etc. und zumal des Terpentinsöls oder Kümmelöls. Zu ihrer Darstellung oxydirt man die p-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat (A. 258, 9). Sie bildet ein in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver und sublimirt unzersetzt. Das Baryumsalz ist schwer löslich.

#### Hydrirte Phtalsäuren.

Die Untersuchungen von *Ad. Baeyer* (A. 245, 251, 258, 266, 269, 276) haben eine ganze Reihe hydrirter Phtalsäuren kennen gelehrt. Die Isomeren unter ihnen unterscheiden sich entweder durch die Stellung der doppelten Bindungen im Ringe (*Structurisomere*) oder durch die räumliche Lagerung der Carboxylgruppen gegenüber dem Ringe (*Stereo- und zwar Cistransisomere*). Die letztere Isomerie entspricht jener der Fumar- und der Maleinsäure (vgl. A. 245, 130). Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den hydrirten Terephtalsäuren.

Bekannt sind bis jetzt von **Hydrophthalsäuren** (A. 269, 147): fünf *Dihydro-säuren* (darunter zwei stereoisomer), vier *Tetrahydro-säuren* (darunter zwei stereoisomer), zwei *Hexahydro-säuren* (beide stereoisomer); von **Hydroterephtalsäuren** (A. 258, 1): fünf *Dihydro-*, drei *Tetrahydro-* und zwei *Hexahydro-säuren*, unter welchen bei jeder Gruppe je zwei stereoisomer.

Zur Ermittlung der Stellung der doppelten Bindungen in diesen Substanzen haben hauptsächlich folgende aus der Fettreihe abgeleitete Erfahrungssätze gedient: 1) Wirkt Brom auf eine Carbonsäure substituierend, so tritt es in die  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl (d. i. im Sechsering an das gleiche Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl bindet). 2) Stehen zwei Bromatome an einem hydrirten Benzolkern zu einander in Orthostellung, so werden sie bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz eliminiert; stehen sie aber in Parastellung, so werden sie gegen Wasserstoff ersetzt. — Wie bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe ist ferner auch hier häufig der Uebergang einer Säure in eine structurisomere beim Kochen mit Alkali beobachtet worden, indem eine Wanderung einer Doppelbindung in der Richtung gegen eine Carboxylgruppe zu erfolgt. — Die stereoisomeren Modificationen lassen sich leicht in einander überführen.

Als Beispiel seien die *Beziehungen zwischen den fünf bekannten Dihydrophthalsäuren* aufgeführt. Bei der Reduction von Phtalsäure durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich trans- $\Delta$ 3,5-Dihydrophthalsäure (Bezeichnungweise s. S. 333), welche durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis- $\Delta$ 3,5-Säure übergeht. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Alkali  $\Delta$ 2,6-Dihydrosäure (vgl. indess B. 27, 3496). Durch Behandeln des Dihydrobromids der letzteren Säure mit alkoholischem Kali entsteht  $\Delta$ 2,4-Dihydrosäure, deren Anhydrid beim Erhitzen endlich das Anhydrid der  $\Delta$ 1,4-Dihydrosäure liefert. Sämmtliche Dihydrophthalsäuren geben Anhydride mit Ausnahme der trans- $\Delta$ 3,5-Säure, welche sich darin wie Fumarsäure verhält.

Die hydrirten Phtalsäuren unterscheiden sich von den nicht hydrirten in typischer Weise (s. S. 326); die Hexahydroterephthalsäure gleicht ganz einer gesättigten, die Tetra- und Dihydro-Säure einer ungesättigten Säure der Fettreihe. Total und partiell hydrirte Säuren lassen sich wieder „dehydrogenisiren“, d. h. sie können stufenweise in wasserstoffärmere Verbindungen und schliesslich in Benzolcarbonsäuren verwandelt werden (durch Erhitzen mit Brom auf 200°; speciell ausgeführt bei einer Tetrahydro- und einer Hexahydroterephthalsäure; *Einhorn, Willstätter*, A. 280, 94). Der Uebergang der Hexahydrosäuren in Benzolcarbonsäuren durch die Tetra- und Dihydrosäuren hindurch ist dabei nicht als ein gleichmässig fortschreitender Process zu denken; es findet vielmehr bei Bildung der Benzolcarbonsäuren aus den Dihydrosäuren ein Sprung statt, welcher sich in der plötzlichen Aenderung des chemischen Charakters sowohl als der physikalischen Constanten äussert.

Aus diesen Untersuchungen sind die S. 332 entwickelten Annahmen über die specielle Constitution des Benzolringes in jenen Substanzen hervorgegangen. Zur Aufstellung von Parabindungen in den Benzolcarbonsäuren speciell haben ausserdem noch bei der Oxydation von Hydrophthalsäuren gemachte Beobachtungen geführt (s. A. 269, 179).

Von Hydroisophtalsäuren sind zwei stereoisomere Hexahydrosäuren durch Reduction der Isophtalsäure erhalten worden (A. 276,

260).  
aus D  
wieser  
Hexan

produ  
wende  
Sulfo

durch

säure  
mang

tische

= C<sub>6</sub>  
säure  
essige  
Hydr  
in St

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>  
von  
B. 2  
bilde  
einer  
roth  
freie  
non

ist di  
Alko  
alle  
wan

260). Dieselben Säuren entstehen aber auch auf synthetischem Wege aus Derivaten der Fettsäure (s. S. 337). Hierdurch ist aufs Neue bewiesen, dass die Hexahydrobenzolcarbonsäuren nichts anderes als Hexamethylenderivate sind.

Von den Phtalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsproducte, z. B. Di- und Tetra-chlor- und -bromphtalsäuren (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Oxyptalsäuren, Sulfophtalsäuren etc. ab.

Homolog sind die

Homophtalsäuren,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2-CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ , ferner die

o-Hydrozimmtcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2-CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ , welche

durch Oxydation des Tetrahydronaphtalins entsteht und welcher eine

o-Zimmtcarbonsäure,  $C_6H_4(CO_2H)(CH=CH-CO_2H)$ , entspricht.

Phtalonsäure,  $C_6H_4(CO_2H)-CO.CO_2H$ , Phenylglyoxycarbonsäure, entsteht durch geeignete Oxydation des Naphtalins mit Permanganat und giebt bei weiterer Oxydation Phtalsäure.

#### Oxyptalsäuren.

1. Die sechs Oxyptalsäuren,  $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ , haben theoretisches Interesse (s. S. 330).

2. Dioxyphtalsäure, Hydrochinon-p-dicarbonsäure,  $C_6H_6O_6$ ,  $= C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$ , entsteht als Aethylester aus dem Succinylbernsteinsäureester (s. u.) durch Einwirkung von Brom und aus Dibromacetessigester durch Natriumäthylat. Die freie Säure giebt beim Destilliren Hydrochinon und Kohlensäure und wird durch nascirenden Wasserstoff in Succinylbernsteinsäure übergeführt.

Succinylbernsteinsäure, p-Dioxydihydro-terephtalsäure,  $C_6H_2.(H_2).(OH)_2(CO_2H)_2$ , entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 338). Constitution: B. 22, 2168; 24, 2687; s. a. A. 211, 306; 258, 261. Der Aethylester bildet trikline Prismen vom Sm.-P. 126°. Er löst sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er enthält zwei vertretbare Wasserstoffatome. Die freie Säure geht durch Kohlensäureverlust unter Umlagerung in Chinontetrahydrür oder Diketoexamethylen, S. 407, über.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die Hemipinsäure; ihr Halbaldehyd die Opiansäure, die zugehörige Alkoholsäure die Meconinsäure,  $C_6H_2(O.CH_3)_2(CO_2H)(CH_2.OH)$ , — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Constitution der Opiansäure vergl. übrigens B. 19, 2275.

diesen  
leitete  
e sub-  
Sechs-  
indet).  
ander  
b und  
ng, so  
tigten  
einer  
achtet  
htung  
Modi-

umten  
lsäure  
t sich  
welche  
ergeht.  
säure  
ls der  
säure,  
hydro-  
e mit  
rsäure

nicht  
lsäure  
einer  
säuren  
eise in  
säuren  
eführt  
Will-  
enzol-  
dabei  
findet  
säuren  
g des  
assert.  
An-  
Sub-  
n den  
lation  
(179).

hydro-  
276,

## C. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ .

1. Trimesinsäure    2. Trimellithsäure    3. Hemimellithsäure  
(1:3:5). Aus Mesitylen. (1:2:4). Aus Colophonium. (1:2:3).

Ein Derivat der Trimesinsäure ist die

**Phloroglucintricarbonsäure**, *Triketohexamethylentricarbonsäure*,  $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$ . Ihr **Triäthylester** entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester,  $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$  (Baeyer, B. 18, 3454). Die daraus durch Verseifung dargestellte freie Säure giebt durch Abspaltung von Kohlensäure Phloroglucin (S. 404).

Benzoltetracarbonsäuren,  $C_6H_2(CO_2H)_4$ .

1. Pyromellithsäure, 2. Prehnitsäure, 3. Mellophansäure.  
Diese drei Säuren sind aus Mellithsäure oder Hydroderivaten derselben durch partielle Abspaltung von Kohlensäure dargestellt worden.  
4. Hydrochinon- und Chinontetracarbonsäure s. B. 19, 516.

Benzolpentacarbonsäure,  $C_6H(CO_2H)_5$ .

Nur eine Modification ist möglich und bekannt.

Benzolhexacarbonsäure,  $C_6(CO_2H)_6$ .

**Mellithsäure**,  $C_{12}H_6O_{12}$ . Vorkommen als Aluminiumsalz,  $C_{12}(Al_2)O_{12} + 18H_2O$  (Honigstein, gelbe Octaëder), in Braunkohlenlagern. Entsteht durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit Kaliumpermanganat, sowie neben Pentacarbonsäure durch Erhitzen von Holzkohle mit concentrirter Schwefelsäure. Seideglänzende, feine Nadeln von grosser Beständigkeit.

Kann weder chlorirt, noch nitriert, noch sulfurirt werden, geht hingegen leicht durch Natriumamalgam in Hydromellithsäure,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , über und liefert beim Destilliren mit Kalk Benzol.

Die seither besprochenen Verbindungen leiten sich von einem Molecül Benzol ab, sie enthalten einen Benzolkern. Nun sind weiter zahlreiche Verbindungen bekannt, welche zwei und mehr Benzolkerne enthalten.

1. Werden zwei Phenylgruppen direct mit einander verbunden, so entsteht Diphenyl,  $C_6H_5-C_6H_5$  (Gruppe XXVI).

2. Uebernimmt eine Methylengruppe, d. i. ein Kohlenstoffatom, die Verbindung zweier Phenylgruppen, so resultirt das Diphenylmethan,  $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$  (Gruppe XXVII).

3. Werden ebenso drei Benzolreste durch Methin verbunden, so entsteht Triphenylmethan,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (Gruppe XXVIII).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$  (Gruppe XXIX).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol theils Benzol-, theils Methancharakter (Diphenyl nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

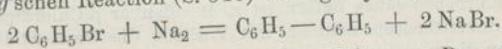
5. Weiter können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppieren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, dass sie mit diesen gewissermaassen verschmolzen sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXX etc.). Treten so ein Benzol- und ein Tetramethylenring zusammen, so gelangt man zum Inden (Gruppe XXX, Anhang).

6. Auch kann eine solche Verschmelzung zwischen einem Benzolkern und einem gemischten Ringsystem, wie Pyrrol, Furan, Thiophen (siehe Indigo und Cumaron), oder auch zwischen zwei derartigen gemischten Systemen eintreten (s. Thiophten). Vgl. Gruppe XXXII.

## XXVI. Diphenylgruppe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

1. Diphenyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  (Fittig 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, so vollzieht sich eine der Fittig'schen Reaction (S. 340) analoge Synthese von Diphenyl:



Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Grosse, farblose Blätter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sm.-P.  $71^\circ$ , S.-P.  $254^\circ$ .

Diphenyl wird durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoffatom fort oxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionsformel des Diphenyls zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$ .

## U e b e r s i c h t.

1. Diphenyl, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , = C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		
p-Chlordiphenyl . . .	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	p-p-Dichlordiphenyl C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
o-, p-Nitrodiphenyl .	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (NO <sub>2</sub> )	{ $\alpha$ = p-p-} Dinitrodi- { $\beta$ = o-p-} phenyl C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
Amidodiphenyl . . .	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (NH <sub>2</sub> )	{(p-p) = Benzidin } {(o-p) = Diphenylin } C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
		Carbazol . . . . . $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{N}$
Diphenylol . . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (OH)	Diphenole . . . . . C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (OH) <sub>2</sub>
		Diphenylenoxyd . . . $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{O}$
Cyandiphenyl . . . .	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (CN)	Dicyandiphenyl . . . C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (CN) <sub>2</sub>
Diphenylcarbonsäure	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> (CO <sub>2</sub> H)	Diphenyldicarbon. . . C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>

2. Phenyltolyle, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>,
3. Ditolye, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>),
4. Diphenylbenzol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,
5. Triphenylbenzol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> etc.

## Derivate des Diphenyls.

Siehe Uebersicht, und *Schultz*, A. 207, 311.

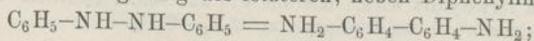
Das Diphenyl ist in ähnlicher Weise wie das Benzol Mutterkohlenwasserstoff für eine ausgedehnte Reihe von Derivaten.

Schon der Eintritt *eines* Substituenten bedingt *Isomeren*, da derselbe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste in o-, m- und p-Stellung treten kann. Um so mehr können isomere Biderivate des Diphenyls existiren, und zwar sowohl o-o-, p-p- etc. wie o-p-etc.-Verbindungen. Die *Constitution* derselben ist durch Synthese oder auch aus den bei der Oxydation entstehenden Producten zu erschliessen. Ein gechlortes Diphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl, welches durch Oxydation mit Chromsäure p-Chlorbenzoesäure liefert, ist z. B. offenbar p-Chlordiphenyl.

Die Substituenten nehmen mit Vorliebe die Para-Stellung, bei Biderivaten die p-p- (und in geringerem Maasse auch o-p-) Stellung ein.

**Benzidin, Di-p-Diamidodiphenyl,**  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix} = \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$

(*Zinin* 1845). Entsteht aus dem Di-p-dinitrodiphenyl (dem directen Nitrirungsproduct des Diphenyls) durch Reduction; ferner durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (unter molecularer Umlagerung des letzteren, neben Diphenylin, s. u.)



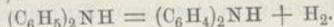
demgemäss auch direct aus Azobenzol beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Farblose, seideglänzende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen; Sm.-P. 122°; sublimirbar.

Zweiwerthige Base, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Sulfates,  $C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot SO_4H_2$ , in Wasser, wie durch verschiedene Farbreactionen charakterisirt ist.

Das Benzidin besitzt wie einige homologe und analoge Basen (o-Tolidin, o-Dianisidin etc.) für die Farbstoffindustrie grosse Wichtigkeit, da es durch Diazotiren und Paaren mit Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren etc. Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct zu färben vermögen („substantive“ Farbstoffe). Zu diesen gehört das mittelst Naphthionsäure dargestellte Congo und das mittelst Salicylsäure dargestellte Chrysammin G.

Das isomere Diphenylin entsteht aus o-p-Dinitrodiphenyl, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Nadeln, Sm.-P. 45°. Sein Sulfat ist leicht löslich.

Carbazol,  $C_{12}H_9N$ , =  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$ , das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlentheer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Destilliren von o-Amidodiphenyl über schwach glühenden Kalk, sowie beim Ueberhitzen der Dämpfe von Diphenylamin (wie Diphenyl aus Benzol):



Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destillirt unzersetzt und ist durch grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung etc. Der Stickstoff steht in Diorthostellung; es erscheint daher wie das Indol (Umwandlung in Indol: B. 26, 2006) als ein Pyrrolderivat (s. d.) und besitzt in der That überraschende Analogien mit Pyrrol (B. 21, 3299). Ist überführbar in p-Diamidocarbazol,  $C_{12}H_7N(NH_2)_2$ ; Constitut. B. 25, 128; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff „Carbazolgelb“.

Benzidin-mono-, di- etc. -sulfosäuren, z. B.

$C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$ , sind z. Th. technisch von Interesse, desgl. das durch geeignete Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin entstehende

Benzidinsulfon,  $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_2)$ , und Sulfosäuren desselben.

Die Dioxydiphenyle,  $C_{12}H_8(OH)_2$ , von denen vier isomere Modificationen bekannt sind, entstehen theils aus Benzidin durch Diazotirung, theils aus Diphenyldisulfosäure durch Kalischmelze, endlich aus Phenol durch Schmelzen mit Kali oder Oxydation mit Permanganat (Wasserstoffabsplaltung unter Verknüpfung zweier Benzolreste).

Diphenylenoxyd,  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagdown \\ C_6H_4 \end{matrix} > O$ , durch Destillation von Phenol

mit Bleioxyd erhalten; vgl. a. B. 25, 2745. Unzersetzt destillirende Blättchen.

**Hexaoxydiphenyl**,  $C_{12}H_4(OH)_6$ , silberglänzende Blättchen, in Kali mit schön blauvioletter Farbe löslich, ist die Muttersubstanz des **Coerulignons**, **Cedrivets**,  $C_{16}H_{16}O_6$ , welches bei der Reinigung von rohem Holzessig mit chromsaurem Kali entsteht und aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheers (S. 404) durch Oxydation mit Ferricyankalium resultirt. Stahlblaue, feine Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Geht durch Zinn und Salzsäure in **Hydrocoerulignon**, gleich **Tetramethylhexaoxydiphenyl** über, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl gespalten wird (*Liebermann*).

**Carbonsäuren** des Diphenyls entstehen 1) aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch Destillation mit Cyankalium erhalten werden; so die **Diparadiphenyldicarbonsäure**,  $C_{12}H_8(CO_2H)_2$ , ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, weisses Pulver; 2) durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. **Diphensäure**,  $C_6H_4 \cdot CO_2H$   $C_6H_4 \cdot CO_2H'$  eine Di-ortho-Verbindung, in genannten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 229°. Sie sind zweibasische Säuren, die durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyl übergehen.

2. Die **Homologen** des Diphenyls sind wie letzteres mittelst der **Fittig'schen Reaction** erhalten worden.

Analog dem Benzidin ist das aus o-Nitrotoluol (Azotoluol) darstellbare

**o-Tolidin**,  $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$ , Sm.-P. 128°, dessen Diazoverbindung sich mit Naphthionsäure zum rothen, substantiven Farbstoff **Benzopurpurin 4 B** vereinigt. In analoger Weise leitet sich von dem

**Dianisidin** oder **o-Dimethoxybenzidin**,  $C_{12}H_6(O \cdot CH_3)_2(NH_2)_2$ , durch Combination mit  $\alpha$ -Naphthol- $\alpha$ -sulfosäure (s. d.) das **Benzazurin G**, ein blauer, substantiver Farbstoff, ab.

### Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht **Diphenylbenzol**,  $C_6H_4(C_6H_5)_2$ . Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydirbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephtalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ , entsteht, analog der Mesitylenbildung aus Aceton, **Triphenylbenzol**,  $C_6H_3(C_6H_5)_3$  (1 : 3 : 5). Rhombische Tafeln.

**Dithiënyl**,  $(C_4H_3S)_2$ , ist das Analogon des Diphenyls in der Thiophenreihe. Vgl. B. 27, 1741.

## XXVII. Diphenylmethangruppe.

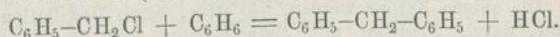
## U e b e r s i c h t.

$(C_6H_5)_2=CH_2$ Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2=CH.OH$ Benzhydrol	$(C_6H_5)_2=CO$ Benzophenon
$(C_6H_5)_2=CH-CH_3$ Diphenyläthan		
$(C_6H_5)_2=CH-CO_2H$ Diphenyllessigsäure	$(C_6H_5)_2=C(OH)-CO_2H$ Benzilsäure	
$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylmethane	$C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylcarbinole	$C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ Tolylphenylketone
$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CO_2H$ Benzylbenzoesäuren etc.	$C_6H_5-CH(OH)-C_6H_4-CO_2H$ Benzhydrylbenzoesäuren	$C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$ Benzoylbenzoesäuren
$C_6H_4 \diagup CH_2$ Fluoren	$C_6H_4 \diagup CH.OH$ Fluorenalkohol	$C_6H_4 \diagup CO$ Diphenylenketon

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine  $CH_3$ -gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoffeintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol etc., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc., hervorgehen.

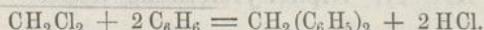
## Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. 159, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:

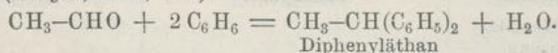


Statt Benzol können auch dessen Homologe, sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direct durch Einwirkung von Methylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:

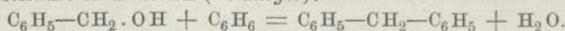


2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol etc. bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. 6, 221):



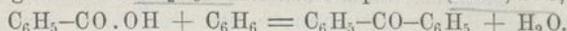
Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, resp. Methylal (S. 144) verwendet. Formaldehyd selbst condensirt sich mit Anilin zu Diamido-, mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan (s. d.). Weiteres s. a. B. 27, 2321.

Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 455).  
2<sup>a</sup>. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaction (*V. Meyer*):

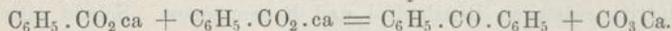


Aehnliche Reactionen sind auch mittelst Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonensäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen andererseits ausgeführt worden.

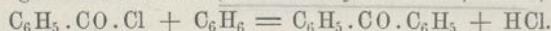
3. Durch Einwirkung von Benzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht Benzophenon (*Merz*, B. 6, 536):



4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon resp. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 148), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:



5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Cl}$ , etc. auf Benzol etc. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. 10, 1854):



Auch hier (und bei 3) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5<sup>a</sup>. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agentien sich *direct* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden, wie stets, durch Destillation über Zinkstaub, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor etc. (s. S. 45) in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

1. **Diphenylmethan**,  $(C_6H_5)_2CH_2$ , wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt (vgl. B. 27, 3238). Weisse Nadeln, Sm.-P. 26°. In Alkohol und Aether leicht löslich; riecht angenehm orangenartig und siedet unzersetzt bei 262°.

Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate.

**p-Diamidodiphenylmethan**,  $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$ , wird erhalten durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin,  $C_6H_5 \cdot N = CH_2$  (s. d.) mit Anilin und Anilinsalz. Silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 87°; kann zur Fuchsin-Darstellung (s. d.) dienen.

Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit Brom erhält man **Diphenylbrommethan**,  $(C_6H_5)_2CHBr$ , welches mit Wasser bei 150° in

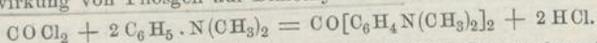
**Benzhydrol**, *Diphenylcarbinol*,  $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$ , übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit Aethylalkohol auf 300°, wobei Aldehyd gebildet wird. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also Ester, Amin etc. und ist leicht oxydirbar zum zugehörigen Keton, dem Benzophenon.

**Tetramethyldiamidobenzhydrol**,  $CH(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , entsteht u. a. durch Reduction des entsprechenden Ketons (s. u.). Farblose Prismen, in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löslich. Dient zu vielen Farbstoffsynthesen.

**Benzophenon**, *Diphenylketon*,  $(C_6H_5)_2CO$ , wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (*Peligot* 1834) dargestellt, und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducierbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid,  $(C_6H_5)_2C:Cl_2$ , verbindet sich mit Phenylhydrazin etc.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Dimorphismus, indem es entweder in grossen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49° (stabil), oder in Rhomboëdern, Sm.-P. 27° (labil), krystallisirt. S.-P. 297°. Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoësäure und Benzol.

Unter seinen Derivaten ist zu erwähnen das **p-Diamidobenzophenon**,  $CO(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ , welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237°. Seine Tetramethylverbindung, **Tetramethyldiamidobenzophenon**,  $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:



Die Parastellung der Amidogruppen ist besonders nachgewiesen.

Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak in **Auramin** (schöner gelber Farbstoff) und durch Amine in Derivate desselben übergeht (B. 20, 3260).

**p-Dioxybenzophenon**,  $[C_6H_4(OH)_2CO]$ , entsteht u. a. bei der Zersetzung complicirterer Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Kann synthetisch aus Anisaldehyd erhalten werden (B. 14, 328) und enthält daher die Hydroxyle in Parastellung; s. ferner B. 24, 1340. — Ein Derivat des *o-Dioxybenzophenons* ist das

**Diphenylenketonoxyd**, *Xanthon*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_4$  (*Graebe*, A. 254, 265), welches aus Phenylsalicylsäure (S. 434) leicht durch Wasserabspaltung mittelst conc. Schwefelsäure entsteht. Seine Dioxyverbindung ist das **Euxanthon**,  $(HO)C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C_6H_3(OH)$ , welches aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri“, dargestellt und auch synthetisch erhalten worden ist. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240°.

Ein **Trioxybenzophenon**, *Alizarin* gelb C, wird durch Condensation von Pyrogallol und Benzoëssäure mittelst Chlorzink erhalten. Gelber, Beizen färbender Farbstoff (ähnlich verwendbar wie Alizarin). B. 24, R. 378; 24, 967.

#### Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

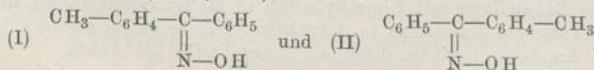
2. **Diphenyläthan**,  $(C_6H_5)_2CH-CH_3$  („*unsymmetrisches*“; siehe S. 464), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 450, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flüssigkeit. Von ihm leitet sich ab die

**Benzilsäure**, *Diphenylglycolsäure*,  $(C_6H_5)_2C(OH)-CO_2H$ , welche aus Benzil (S. 465) beim Schmelzen mit Kali (durch moleculare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reducirt zu

**Diphenylessigsäure**,  $(C_6H_5)_2CH-CO_2H$  (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure,  $C_6H_5-CHBr-CO_2H$ , Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 449, erhalten worden ist (*Constitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direct verbunden ist.

3. **Tolylphenylmethane**,  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ . Von diesen entstehen die *p*- und *o*-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 449. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Tolylphenylketone und dann die Benzoylbenzoëssäure (s. u.).

**Tolylphenylketone**,  $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$  (s. d. Uebersicht S. 449). Darstellung: s. o. Von der *p*-Verbindung existiren zwei stereoisomere **p-Tolylphenylketoxime**, deren Untersuchung zum Ausbau der Lehre von der Stickstoffisomerie wesentlich beigetragen hat (s. S. 154 u. *Hantzsch*, B. 23, 2325, 2776):



Sie geben bei der *Beckmann'schen* Umlagerung (Behandeln mit in Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöstem Salzsäuregas, oder in Aetherlösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, vgl. B. 20, 2581; 24, 52, 4028; 27, 300) *structurisomere Säureanilide*, und zwar das stabile anti-Tolylphenylketoxim, (Formel I), *Toluylanilid*,  $C_6H_5-C_6H_4-CO-NHC_6H_5$  (spaltbar in Toluylsäure und Anilin), das labile syn-Tolylphenylketoxim, (Formel II), dagegen *Benztoluidid*,  $C_6H_5-CO-NHC_6H_4CH_3$  (spaltbar in Benzoësaure und Toluidin), neben Toluylanilid, da es sich unter den Reactionsbedingungen zum Theil in die Anti-modification verwandelt.

**Benzoylbenzoësauren**,  $C_6H_5-CO-C_6H_4-CO_2H$  (B. 6, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127<sup>0</sup>) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoësauren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoësauren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180<sup>0</sup> liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Tolylphenylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren**, *Diphenylenmethan*,  $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH_2$ , steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 447) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113<sup>0</sup>, S.-P. 295<sup>0</sup>. Das zugehörige Keton, *Diphenylenketon*,  $C_{12}H_8:CO$  (gelbe Prismen, Sm.-P. 84<sup>0</sup>), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 449; farblose Blätter, Sm.-P. 153<sup>0</sup>) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbon-säure,  $C_6H_5-C_6H_4-CO_2H$ , übergeführt.

5. **Tolylphenyläthan**,  $(C_6H_5)(C_7H_7)CH-CH_3$ , entsteht durch Condensation von Styrol mit Toluol (B. 24, 2785). In analoger Weise condensirt sich Styrol mit Phenolen (B. 25, 3889).

## XXVIII. Triphenylmethangruppe.

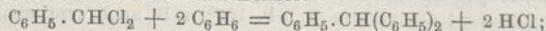
Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan,  $CH(C_6H_5)_3$ , dem auch wieder Homologe, z. B. Tolyldiphenylmethan,  $CH \begin{matrix} \leftarrow (C_6H_5)_2 \\ \leftarrow C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ , Ditolylphenylmethan,  $CH \begin{matrix} \leftarrow (C_6H_5) \\ \leftarrow (C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \end{matrix}$ , etc. correspondiren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

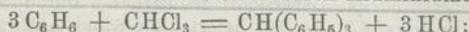
So entsteht das Triphenylmethan:

1. aus Benzalchlorid und Benzol:

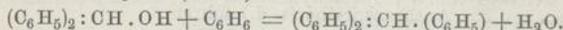


1<sup>a</sup>. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 450);

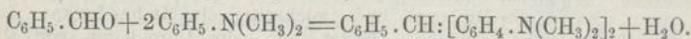
2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid:



3. aus Benzhydrol (S. 451) und Benzol:



Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 456):



Durch Verwendung von anderen Aminbasen, sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Farbstoffe) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

1. **Triphenylmethan**,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$ , =  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl. A. 194, 252; Nebenproduct Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}(\text{NH}_2)_3$ , durch Diazotirung (Eliminirung der Amidogruppen, *E. u. O. Fischer*). Schöne, weisse Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, wie in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93°, S.-P. 359°.

Krystallisirt aus Benzol mit einem Molecül „Krystallbenzol“, eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung. Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

**Triphenylmethanbromid**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{CBr}$ , welches beim Kochen mit Wasser in

**Triphenylcarbinol**,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{C} \cdot (\text{OH})$ , übergeht. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159°, unzerstört destillirbar. Kann auch direct aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan**,  $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3CH$  (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

**Trinitrotriphenylcarbinol**,  $(C_6H_4 \cdot NO_2)_3C(OH)$ , übergeführt wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig **Pararosanilin**,  $(C_6H_4 \cdot NH_2)_3C \cdot OH$ , ersteres **Paraleukanilin** (S. 457).

2. **Tolyldiphenylmethane**,  $(C_6H_5)_2 : CH \cdot C_6H_4(CH_3)$ . Auch von diesen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **m-Tolyldiphenylmethan** ( $CH_3$  zum Methankohlenstoffatom in Metastellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 457) durch Diazotirung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. 59,5°.

## Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Tolyldiphenylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. Th. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidgruppen sind zur Entwicklung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale ersetzt sind; eine Amidgruppe ist zu genanntem Zweck nicht ausreichend (s. u. p-Amidotriphenylmethan).

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

**Leukobasen oder Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Substanzen, welche durch Reduction der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin etc. sind im Stande, solche Leukoverbindungen zu bilden. Als Reductionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

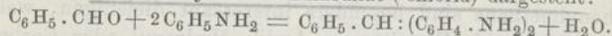
Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt häufig schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiss, Leukomethylenblau),

in der Triphenylmethangruppe langsamer und oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Lenkanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen des salzsauren Salzes für sich oder mit concentrirter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

### 1. (Amido- und) Diamidotriphenylmethan-gruppe.

**p-Amidotriphenylmethan** ist synthetisch durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol und nachfolgende Reduction, sowie aus Benzhydrol und Anilin darstellbar. Grosse Prismen, Sm.-P. 84°. Das zugehörige Carbinol ist farblos, seine Salze roth; dieselben färben die thierische Faser nicht.

**p-Diamidotriphenylmethan**,  $C_6H_5-CH(C_6H_4.NH_2)_2$ . Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:



Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen, blavioletten Farbstoff (Benzlaviolett). Durch Methylierung geht die Base über in

**Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan**, *Leukomalachitgrün*,  $C_6H_5-CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ , welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink, Phosphoroxychlorid oder entwässertes Oxalsäure dargestellt wird (S. 454; O. Fischer A. 206, 103). Weisse Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwerthige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

#### Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5.C(OH)-[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$  (resp. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällen ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf, beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Salze hervor (Erklärung s. S. 459).

Das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat dieser Base bilden den werthvollen Farbstoff *Bittermandelölgrün* (*Malachitgrün*, *Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche, grüne Tafeln. Derselbe ist auch direct durch Erhitzen von Benzotrchlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das *Brillantgrün* ist die correspondirende Aethylverbindung.

Ferner kennt man *Diäthyläbenzyl*-etc.-verbindungen, deren Sulfosäuren werthvolle Säurefarbstoffe sind: *Säuregrün* etc.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man Nitroderivate des (Leuko-) Malachitgrüns.

Das diesen analoge p-Nitrodiamidotriphenylmethan,  $C_6H_4(NO_2)-CH(C_6H_4.NH_2)_2$ , kann man aus p-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduction in Paraleukanilin über.* Durch Reduction der isomeren m- und o-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

## 2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datiren von 1861 an. Die chemische Constitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. 194, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. II, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom m-Tolyldiphenylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie als Paraverbindungen („Pararosanilin“, weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt; „Pararosolsäure“).

**Paraleukanilin**,  $C_{19}H_{19}N_3$ , und **Leukanilin**,  $C_{20}H_{21}N_3$ , entstehen durch Reduction der zugehörigen Trinitroverbindungen, sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanilins resp. Rosanilins (ersteres auch durch die des p-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weisse oder röthliche, flockige Niederschläge gefällt und krystallisiren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 203° resp. 100°. Sie bilden als dreiwertige Basen farblose, krystallisirbare Salze.

**Pararosanilin**,  $C_{19}H_{19}N_3O$ , und **Rosanilin**,  $C_{20}H_{21}N_3O$ , sind die den Fuchsinfarbstoffen zu Grunde liegenden Basen.

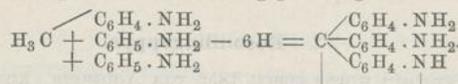
*Darstellung.* In der Technik wird zur Fuchsin Darstellung entweder ein Gemenge von Anilin mit p- (und o-) Toluidin durch syrupförmige Arsensäure oxydirt, oder ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Coupler*). Statt des Nitrobenzols kann auch Nitrotoluol Anwendung finden.

Statt der Arsensäure können zur Oxydation auch dienen: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat u. s. f.

Lässt man in dem Oxydationsgemisch das o-Toluidin weg, so entsteht Pararosanilin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

*Reines Anilin, für sich oxydirt, bildet gar kein Fuchsin, sondern indulinartige Producte (s. Indulin).*

Es erklärt sich dies dadurch, dass zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkerne übernimmt („Methankohlenstoff“); bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der Bildungsgleichung:



Pararosanilin bezw. Rosanilin entstehen ferner durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan (S. 451) mit Anilin bezw. o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels; B. 25, 302.

*Eigenschaften.* Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie krystallisieren aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche sich an der Luft röthen. Sie sind dreiwertige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Trisdiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

*Salze.* Die Salze des Rosanilins und Pararosanilins:

**Fuchsin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$ , **salpetersaures Rosanilin**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3(\text{NO}_3)$ , **essigsäures Rosanilin** etc. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinroth gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind die Krystalle prächtig metallisch-grün, cantharidenglänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd complementären Farbe. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Lösung des Fuchsin wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, **fuchschweifige Säure**, entsteht. Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettroth gefärbt wird (s. S. 144; B. 21, R. 149 etc.).

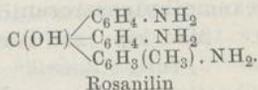
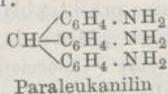
Ausser den obigen Salzen existiren auch saure Salze, z. B.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl} + 3\text{HCl}$  (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissociiren.

*Umsetzungen.* Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf  $200^\circ$  wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Ueberhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 452; B. II, 1434), Ammoniak und Phenol. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 451) und o-Toluidin (B. 16, 1928; 19, 107; 22, 988).

Die *Griess'sche* Reaction liefert aus Pararosanilin Triphenylcarbinol (B. 26, 2225).

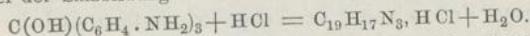
*Constitution.* Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Ueberführung des Leukanilins (durch Diazotirung) in Tolyldiphenylmethan und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (*E.* und *O. Fischer*, s. o.).

Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidotolyldiphenylmethan. Die zugehörigen Farbstoffbasen sind die entsprechenden Carbinole, z. B. das Rosanilin = Triamidotolyldiphenylcarbinol. Die drei Amidogruppen sind nach S. 457 synthetisch einführbar. Sie sind auf die drei Benzolreste gleichmässig vertheilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd (S. 457) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:

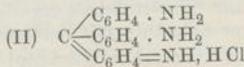
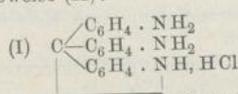


Die drei *Amidogruppen* stehen zum *Methankohlenstoff* in *Parastellung*. Dies ergibt sich: 1) aus der Ueberführbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzophenon; 2) aus dem Nachweis, dass das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon überführbar ist (B. 12, 1466); 3) aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100), welche erweist, dass auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidogruppe die Parastellung einnimmt.

Bei der Salzbildung tritt Wasserabspaltung ein:



Die Farbstoffe enthalten daher eine eigenthümliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung, siehe Formel (I), welche an die ältere Chinonformel erinnert („*chinoide Bindung*“); gleichberechtigt und etwas einfacher ist die der neueren Chinonformel entsprechende Schreibweise (II):



salzsaures Pararosanilin

Die analoge Wasserabspaltung beobachtet man auch bei der Salzbildung der Malachitgrünbase, hier jedoch erst in der Wärme, wie sich daraus ergibt, dass sie sich in kalten Säuren farblos löst, und die intensive Färbung der Salze erst beim Erwärmen der Lösung hervortritt.

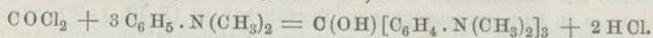
Die Rosanilinsalze etc. werden von *Rosenstiehl* (1880) als *Carbinol-ester* aufgefasst, z. B. salzsaures Pararosanilin als  $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C} \cdot \text{Cl}$ . *Homologe* und *Isomere* des Rosanilins s. S. 457; B. 15, 1453; 24, 553.

**Säurefuchsin, Fuchsin S** ist eine Sulfosäure des Fuchsins und ein werthvoller *Säurefarbstoff* (zieht in schwachsaurem Bade auf Wolle und Seide auf).

#### Derivate des Rosanilins.

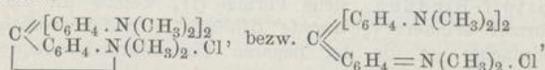
##### 1) *Methylirte Rosaniline* (*Hofmann, Lauth*).

Die rothe Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl oder Aethyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des **Hexamethylpararosanilins** haben eine prächtig blauviolette Nüance. Man kann zur Darstellung dieser „**Methylviolette**“ entweder 1) fertiges Rosanilin methyliren (durch Chlormethyl etc.), oder 2) statt des Anilins methylirtes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen Pararosanilinderivate), oder endlich 3) Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. 17, Ref. 339):



In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön krystallisirt („**Krystallviolett**“), während die nach 1) und 2) dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa- mit (rotherem) Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylrosanilins hat offenbar die Constitution:



indem zur Wasserabspaltung das Wasserstoffatom eines Molecüls angelagerter Salzsäure mit verwendet wird.

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also nur noch sich addiren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung  $\text{C}_{19}\text{H}_{12}(\text{CH}_3)_6\text{N}_3\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$  ist ein grüner, als **Methylgrün** (**Lichtgrün**) bezeichneter Farbstoff.

Aehnlich dem Krystallviolett sind die hexasubstituirten Rosaniline, welche neben Methyl- oder Aethyl-*Benzylgruppen* enthalten; ihre Sulfosäuren bilden werthvolle Farbstoffe: **Säureviolett** etc.

2) *Phenylirte Rosaniline*. Durch successiven Eintritt von Phenyl,  $C_6H_5$ , in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

**Triphenylrosanilin** ist ein schöner, blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau“). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenylirtem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau“ (Spritblau) ist ein Pararosanilinderivat. Der Methankohlenstoff kann auch mittelst Formaldehyd geliefert werden.

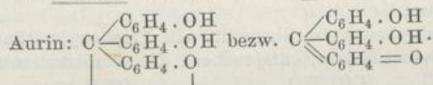
Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau B**.

Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfurirung wasserlöslich und stellen dann die **Alkaliblau**, **Wasserblau**, **Lichtblau** etc. des Handels vor.

### 3. Trioxytriphenylmethan, $CH(C_6H_4.OH)_3$ (Auringruppe).

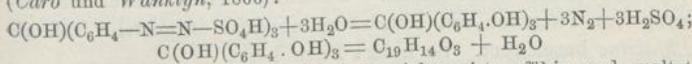
Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin**,  $C_{19}H_{14}O_3$ , und die **Rosolsäure**,  $C_{20}H_{16}O_3$ :



Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „basische“, sondern „schwach saure“ Farbstoffe (Phenol-farbstoffe), zudem von weit geringerem Werth.

Sie entstehen aus den Diazverbindungen des Pararosanilins (Aurin) bzw. Rosanilins (Rosolsäure) (S. 458) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):



(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die Constitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff auf  $125^\circ$ , und aus Phenol mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure bei  $130$  bis  $150^\circ$  (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind schöne, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existirt, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln). Sonderbarer Weise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduction entstehen die Leukverbindungen, **Leukaurin**,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_3$ , und **Leukorosolsäure**,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_3]\cdot\text{OH})$ , farblose Nadeln von Phenolcharakter. Ueberhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon,  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$ , und Phenol, Ueberhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Das im Buchenholztheer enthaltene **Pittakall**, *Eupitton*, ist ein hexamethoxyirtes Aurin,  $\text{C}_{19}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_6\text{O}_3$ .

#### 4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

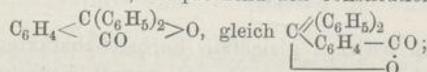
(Vgl. *Baeyer*, A. 183, 1; 202, 36.)

**Triphenylmethan-o-carbonsäure**,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})$ .

Farblose Nadeln, Sm.-P. 162°. Entsteht durch Reduction des Phtalophenons (s. u.) und giebt durch Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

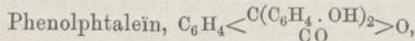
**Triphenylcarbinol-o-carbonsäure**,  $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H})$ . Das Anhydrid dieser Säure, **Phtalophenon** genannt, wird durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen (A. 202, 50) und bildet Blättchen vom Sm.-P. 115°. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig; ihre Salze entstehen durch Auflösen des Anhydrids in Alkalien.

Das Phtalophenon ist einerseits ein Triphenylmethan-, andererseits ein Phtalsäurederivat, entsprechend den Constitutionsformeln:

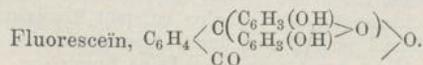


es ist als Diphenylphtalid (Phtalid s. S. 436) zu betrachten.

Phtalophenon ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe von Derivaten, welche aus ihm durch Eintritt von Hydroxyl (oder auch von Amid) hervorgehen. Dieselben werden durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid dargestellt und als *Phtalëine* bezeichnet. So liefert Phenol das



und Resorcin in analoger Weise und unter gleichzeitiger Abspaltung eines Molecüls Wasser aus den zwei eintretenden Resorcinresten das



Constitution dieser Verbindungen: vgl. a. *Bernthsen*, Chem. Ztg. 1892, 1956; ferner B. 26, 172; 28, 44, 397, 428; 29, 131, 139 ff.

Derartige Phtaleine gehen als Oxy-Phtalophenone durch Reduction in Oxyderivate der Triphenylmethancarbonsäure über, welche als „Phtaline“ bezeichnet werden, z. B. das Phenolphtalein in Dioxytriphenylmethancarbonsäure,  $\text{CH} \begin{matrix} \swarrow (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (=Phenolphtalin). Die Phtaline sind farblos und als Leukoverbindungen der Phtaleine zu betrachten.

Unter den Phtaleinen befinden sich viele technisch werthvolle Farbstoffe, so die Eosine (*Caro, Baeyer* 1871).

**Phenolphtalein**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure auf 115 bis 120°. Entsteht auch aus Diphenylphtalid, indem man dies nitriert, die beiden eingetretenen Nitrogruppen zu Amidgruppen reducirt und diese durch Diazotirung in Hydroxyl verwandelt (Ann. 202, 68). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön rother Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indicator; s. B. 17, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetyl**derivat. Constitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

**Phenolphtalin** reducirt (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtalein zurückoxydirt wird.

**Fluoran**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , früher als Phenolphtaleinanhydrid betrachtet, entsteht als Nebenproduct bei der Phenolphtaleinschmelze und ist die Muttersubstanz der Fluoresceine. Constit. B. 25, 1385, 2118.

**Fluorescein**, *Resorcin-phtalein*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrothes bis dunkelrothes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, in Alkali mit rother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reducirbar zum Phtalin „Fluorescin“. Durch Brom entsteht **Tetrabromfluorescein**, rothe Krystalle, dessen Kaliumsalz,  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}_5\text{K}_2$ , den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Viele Abkömmlinge des 1, 3 - Dioxybenzols bilden in analoger Weise fluorescirende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte etc. Phtalsäuren anwenden, so dass eine ganze Reihe von gelbrothen bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettrothen Eosinen (Tetrabromdijodeosin etc.), gleich **Erythrosin**, **Rose de Bengale**, **Phloxin** etc. darstellbar ist. Bemerkenswerth ist, dass auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure) fluoresceinartige Körper bilden können.

Ersetzt man im Fluorescein die beiden Hydroxyle der Resorcinreste durch die Gruppe  $N(C_2H_5)_2$ , so erhält man das (Tetraäthyl-) **Rhodamin**,  $C_{20}H_{12}O_3[N(C_2H_5)_2]_2$ , einen prächtig fluorescirenden, rothen, basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 399, vgl. a. Formorhodamin).

**Gallein**,  $C_{20}H_{10}O_7$ , erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger, als das normale Phtalein des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin**,  $C_{20}H_{14}O_7$ , wird durch concentrirte Schwefelsäure in das „*Phtalidin*“, Coerulin,  $C_{20}H_{12}O_6$ , und dies durch Oxydation in das „*Phtalidein*“, Coerulein,  $C_{20}H_8O_6$ , einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (s. d.). Näheres: A. 209, 249.

## XXIX. Dibenzylgruppe.

### Uebersicht.

$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$ Tolan
$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ Desoxybenzoïn	$C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$ Hydrobenzoïne	
$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$ Benzoïn	$C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ Benzil	

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 452), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

**Dibenzyl**,  $C_{14}H_{14}$ . Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste  $C_6H_5CH_2-$  (Benzyl) verketten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Tolyphenylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P.  $52^\circ$ , unzersetzt flüchtig.

**Stilben**, *Diphenyläthylen*,  $C_{14}H_{12}$ , wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten.

Monokl  
siedend  
z. B. r  
verbin  
handel  
(s. u.);  
welche  
Isohyd

P  
stehen  
alkalis  
„substo

T  
Aethyl  
sich m

I

$C_{14}H_{14}$   
aus St  
Bitter  
teres v  
isomer

I

*Benzyl*  
meln  
Bitter  
dem E

I

dies w  
und e  
Lösun

J

dation  
geht  
Wasse  
oxyber

J

Modif  
und V

J

und a  
der P  
von C

destill  
seiner  
bar g  
Be

Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125<sup>0</sup>, gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu **Stilbendibromid**,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-C_6H_5$ , verbindet und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsäurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

**p-Diamidostilben**,  $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$ , und seine Disulfosäure entstehen aus p-Nitrotoluol bezw. dessen Sulfosäure durch geeignete alkalische Reduction. Sie dienen wie Benzidin zur Darstellung von „substantiven“ Farbstoffen (S. 447).

**Tolan**,  $C_{14}H_{10}$ , entsteht aus Stilbenbromid, wie Acetylen aus Aethylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60<sup>0</sup>. Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

**Hydrobenzoïn** und **Isohydrobenzoïn**, *s*-Diphenylglycol,  $C_{14}H_{14}O_2$ , gleich  $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-C_6H_5$ , entstehen ausser aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138<sup>0</sup>, letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119<sup>0</sup>. Beide Verbindungen sind stereoisomer; ebenso ihre Diacetylerester (A. 198, 115, 191).

Die in der Uebersicht weiter aufgeführten Verbindungen **Benzoïn**, **Benzil** und **Desoxybenzoïn** hängen mit einander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres condensirt (S. 142) sich unter dem Einfluss von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

**Benzoïn**, ( $2 C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$ ), schönen, glänzenden Prismen; dies wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reducirt *Fehling'sche* Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

**Benzil**,  $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$ , entsteht aus Benzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure. Grosse, sechsseitige Prismen, Sm.-P. 95<sup>0</sup>. Es geht durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoïn oder Desoxybenzoïn reducirt. Es reagirt mit Hydroxylamin; die entstehenden

**Benzilmonoxime**,  $C_6H_5-CO-C(N.OH)-C_6H_5$ , und

**Benzildioxime**,  $(C_6H_5)_2[C(N.OH)]_2$ , existiren in stereoisomeren Modificationen. Vgl. *Auwers, V. Meyer*, B. 21 ff.; 24, 3267; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; endlich B. 26, R. 310.

**Desoxybenzoïn**,  $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5$ , ist ausser aus Benzil und aus Benzoïn (B. 25, 1728) auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenylessigsäure,  $C_6H_5-CH_2-CO.Cl$ , auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Grosse Tafeln, Sm.-P. 55<sup>0</sup>; unzersetzt destillirbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest  $C_6H_5-CH-CO-C_6H_5$  „Desyl“.

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

30

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigenthümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 153) die **Benzilsäure**,  $(C_6H_5)_2C(OH)-CO_2H$  (S. 452).

Eine Reihe dem Dibenzyl etc. homologer Verbindungen sind bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimmtsäure“, „Diphenylbernsteinsäure“, „Stilbendicarbonsäure“ etc.

#### Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

**Diphenyldiacetylen**,  $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$  (Baeyer). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers,  $C_6H_5-C\equiv C.Cu$ , mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei  $88^\circ$  schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus o-Nitrophenylacetylen darstellbares **o-Dinitro-Derivat** giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium Indigo (s. d., u. B. 15, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure**,  $(C_6H_5.CO)_2=CH-CO_2H$ , einer Diketon-säure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P.  $109^\circ$ ) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan**,  $(C_6H_5.CO)_2=CH_2$ , übergeführt. In letzterem, einer festen, unzersetzt siedenden Substanz, ist der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der beiden an sie gebundenen Carbonyle gegen Metalle ersetzbar, so dass es sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch erneute Einwirkung von Benzoylchlorid auf seine Natriumverbindung erhält man ein **Tribenzoylmethan**,  $(C_6H_5.CO)_3CH$  (zwei tautomere Formen, B. 27, 117).

Verwandt mit Dibenzyl sind ferner

**Tetraphenyläthan**,  $(C_6H_5)_2=CH-CH=(C_6H_5)_2$  (grosse Säulen), und

**Tetraphenyläthylen**,  $(C_6H_5)_2=C=C=(C_6H_5)_2$  (feine Nadeln).

### Verbindungen mit condensirten Kernen.

In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirterer Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin,  $C_{10}H_8$ , das Anthracen,  $C_{14}H_{10}$ , und das isomere Phenanthren,  $C_{14}H_{10}$ . Ersteres findet sich in den bei

180 bis  
Fractio

D  
cirtere  
samme  
die de  
talins

in ihr  
sich v  
ableite

T

cen gi

Phena

dieser

Molec

ihnen

gemei

v

Kohler

ein Se

so die

N

Ringsy

s. Troy

I

Steinl

bis 20

viele

Meth:

glühe

;

$C_6H_5-$

(Aron

Natri

(S. 25

180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um  $C_4H_2$ , die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Bildungsweisen und Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe lassen schliessen, dass zum Aufbau ihrer Molecüle mehrere Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass ihnen je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Weiteres a. f. S. und S. 477.

Wie in diesen Fällen Benzolkerne, also Sechsringe, je zwei Kohlenstoffatome gemein haben, sind auch Körper bekannt, in welchen ein Sechs- und ein Fünfring zwei gemeinschaftliche Glieder besitzen, so die Inden- und Indolabkömmlinge (s. d.).

Neuesten Annahmen zufolge liegen endlich manchen Substanzen Ringsysteme zu Grunde, die drei oder vier Glieder gemeinsam haben; s. Tropolin, Tropoliden, Terpene.

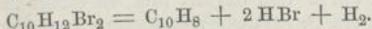
### XXX. Naphtalingruppe.

#### Naphtalin.

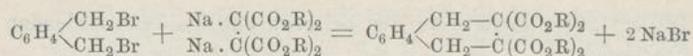
**Naphtalin**,  $C_{10}H_8$ . Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

**Bildung.** 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$ , über schwach glühenden Aetzkalk (*Aronheim*):



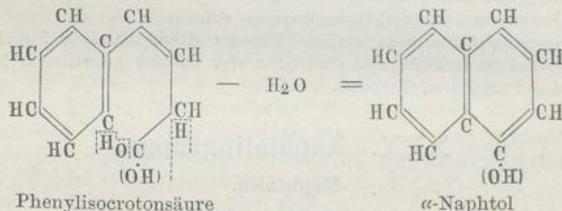
3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 349) auf die Natriumverbindung des symmetrischen Aethantetracarbonsäureesters (S. 259) entsteht nach der Gleichung:



„Hydronaphtalintetracarbonsäureester“, und hieraus durch Abspaltung von Kohlensäure und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer und Perkin*, B. 17, 448).

4. Das  $\alpha$ -Naphtol,  $C_{10}H_7(OH)$ , entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 432) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig und Erdmann*, B. 16, 43) und giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

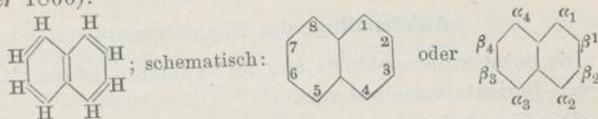
*Constitution.* Dass das Naphtalin einen Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe  $(C_4H_4)''$  vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydirbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus *o*-Xylylenbromid hervor. Dass die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung an einander gebunden sind, zeigt die Bildung des  $\alpha$ -Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, dass das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes:



Dass thatsächlich im Naphtalinmolecül zwei (sogenannte „condensirte“) Benzolkerne vorhanden sind, geht daraus hervor, dass bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure resp. Derivate derselben entstehen.

So lässt sich z. B. das  $\alpha$ -Nitronaphtalin (S. 470) oxydiren zu Nitrophtalsäure,  $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$ , folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intact geblieben. Reducirt man aber das Nitro zu Amidonaphtalin und oxydirt dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, dass diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intact geblieben ist (*Graebe* 1880). (Einen analogen Beweis *Graebe's* s. A. 149, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Constitutionsformel (Erlenmeyer 1866):



Diese Vereinigung zweier Benzolkerns ist von einer Modification ihrer Eigenschaften begleitet, so dass das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol in mehrfacher Beziehung charakteristisch unterschieden sind. Solche Unterschiede zeigen sich z. B. zwischen den Naphtylaminen und dem Anilin, den Naphtolen und dem Phenol; ferner insbesondere in der leichteren Hydrirbarkeit der Naphtalinderivate, welche bis zu vier Wasserstoffatome leicht addiren.

Durch solche Addition verliert der *hydrirte* Kern ganz die Characteristica des Benzolkerns und wird einem *Radical* der *Fettreihe* sehr ähnlich, während gleichzeitig der andere, *nicht hydrirte* Kern *völlig den Charakter eines Benzolkerns* annimmt (Bamberger). (Siehe Tetrahydronaphtole, S. 473.)

Betreffs der speciellen Constitution des Naphtalins vgl. insbesondere auch Bamberger, A. 257, 1; B. 24, 2054; ferner B. 24, R. 728.

*Eigenschaften des Naphtalins.* Es bildet in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch theerartigem Geruch. Sm.-P. 80°, S.-P. 218°. Ausgezeichnet durch seine Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin etc.) und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburirung von Leuchtgas. Es wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit Pikrinsäure eine moleculare Verbindung.

Es addirt, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von *Dihydronaphtalin*,  $C_{10}H_8 \cdot H_2$ , und *Tetrahydronaphtalin*,  $C_{10}H_8 \cdot H_4$  (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor lässt sich auch der zweite Benzolkern hydriren, so dass schliesslich ein *Dekahydronaphtalin*,  $C_{10}H_{18}$ , entsteht.

Analog bildet Naphtalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsproducte; z. B. *Naphtalindichlorid*,  $C_{10}H_8 \cdot Cl_2$ , und

NaBr

urch  
stoffs

nder  
asser  
mit

ent-  
stoff-  
aus  
lung  
tome  
nden  
e 4.),  
der  
unter

nnte  
vor,  
nde-  
lben

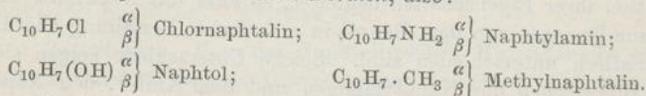
n zu  
uppe  
itro-  
nido-  
säure  
nzol-  
inen

Naphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_8 \cdot Cl_4$ , welch letzteres (Sm.-P. 182<sup>o</sup>) durch Salpetersäure zu Phitalsäure oxydirt wird.

#### Abkömmlinge des Naphtalins.

Die Substitutionsproducte etc. des Naphtalins können Mono-, Bi- etc. -Derivate desselben sein.

Die Monoderivate existiren stets in zwei isomeren, als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung unterschiedenen Formen, also:



Durch eine der S. 324 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, dass im Naphtalin je vier Wasserstoffatome gleichwerthig sind, so dass in ihm die  $\alpha$ -Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (*Atterberg*).

Die oben gegebene Constitutionsformel des Naphtalins giebt von dieser Thatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen  $1=4=5=8$ , und  $2=3=6=7$  sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Dass in den  $\alpha$ -Verbindungen die Stellung  $1=4=5=8$  besetzt ist (s. Schema S. 469), ist durch *Liebermann* (A. 183, 225), *Reverdin* u. *Nölting* (B. 13, 36) und *Fittig* u. *Erdmann* (vgl. Bildungsweise 4, S. 468) begründet worden.

Biderivate des Naphtalins. Theoretisch leiten sich vom Naphtalinschema bei gleichen Substituenten zehn, bei ungleichen vierzehn isomere Biderivate ab, desgl. bei gleichen Substituenten vierzehn Triderivate. Damit übereinstimmend sind z. B. zehn Dichlor- und vierzehn Trichlornaphtaline bekannt und ihrer Constitution nach bestimmt (*Armstrong* und *Wynne*).

Die Stellung 1:8, gleich  $\alpha_1:\alpha_4$ , wird als „Peri“-Stellung bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grade der Ortho-Stellung.

#### Halogenaphtaline.

$\alpha$ -Chlornaphtalin wird aus  $\alpha$ -Naphtylamin nach *Sandmeyer* (S. 376, Nr. 3) gewonnen. Flüssig.

Das direct darstellbare  $\alpha$ -Bromnaphtalin geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. Th. in die  $\beta$ -Verbindung über. Sein Bromatom ist etwas leichter beweglich als dasjenige des Brombenzols.

#### Nitronaphtaline.

$\alpha$ -Nitronaphtalin,  $C_{10}H_7 \cdot NO_2$  (*Laurent* 1835), entsteht direct durch Nitriren des Naphtalins. Gelbe Prismen; Sm.-P. 61<sup>o</sup>.

Siedet  
und T

$\beta$   
meyer's

$\alpha$   
von  $\alpha$   
Erhitz  
Anilin

I  
Prism  
und r  
Gewis  
Lösun  
ein r  
chino  
Uebe  
Anili

wird  
mit  
ruchl  
 $\alpha$ -Na

bar  
 $\alpha$ -na  
und  
stoffa  
NH<sub>2</sub>  
 $\alpha$ -na  
salpe  
überg  
es ha  
man  
der

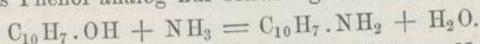
$\beta$ -V  
(S. 4  
23,

Siedet unzersetzt und geht durch weitere Nitrirung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über.

$\beta$ -Nitronaphtalin entsteht aus  $\beta$ -Naphtylamin nach der Sandmeyer'schen Methode (Seite 353). Hellgelbe Nadeln.

*Naphtylamine; Naphtalinsulfosäuren etc.*

$\alpha$ -Naphtylamin,  $C_{10}H_7.NH_2$  (*Zinin*), wird durch Reduction von  $\alpha$ -Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):



Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P.  $50^{\circ}$  und S.-P.  $300^{\circ}$ . Es sublimirt leicht und riecht unangenehm fäcalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rothes Oxydationsproduct. Chromsäure oxydirt zu  $\alpha$ -Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im Uebrigen sehr ähnlich. Ueber seine und des  $\beta$ -Naphtylamins Verschiedenheiten von Anilin im Verhalten vgl. B. 23, 1124 ff.

Das isomere  $\beta$ -Naphtylamin,  $C_{10}H_7.NH_2$  (*Liebermann* 1876), wird aus  $\beta$ -Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P.  $112^{\circ}$ ; S.-P.  $294^{\circ}$ . Beständiger als  $\alpha$ -Naphtylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Beide Naphtylamine sind mittelst Natrium und Alkohol reducirt zu Tetrahydroverbindungen. Das so entstehende Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotirbar und hat ganz den Charakter des Anilins angenommen; die Wasserstoffatome sind in denjenigen Kern eingetreten, welcher nicht das  $NH_2$  trägt. Man nennt es (*aromatisches*) oder „ar“-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin. Das Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin hingegen wird von salpetriger Säure nicht diazotirt, sondern in ein sehr beständiges Nitrit übergeführt; bei ihm ist der die Amidgruppe bindende Kern hydrirt, es hat die Eigenschaften eines Amins der Fettreihe angenommen, und man nennt es *alicyclisches* oder „ac“-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin. Bei der Oxydation der  $\alpha$ -Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der  $\beta$ -Verbindung o-Hydrozimmtcarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} & CO_2H \\ & \diagdown \\ CH_2 & -CH_2- & CO_2H \end{matrix}$

(S. 443). Vgl. *Bamberger* u. A. (B. 21, 847, 1112, 1892; 22, 625, 767; 23, 876, 1124).

Auch ein *ac*-Tetrahydro- $\alpha$ - und ein *ar*-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin sind dargestellt.

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab **Methyl-, Dimethyl-naphtylamine, Phenyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -naphtylamine** (technisch wichtig), **Nitronaphtylamine, Diamidonaphtaline** oder **Naphtylen-diamine**,  $C_{10}H_6(NH_2)_2$ , **Diazoverbindungen**, welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind etc.

Das aus  $\alpha$ -Naphtylamin durch salpetrige Säure entstehende

**Diazoamidonaphtalin**,  $C_{10}H_7-N=N-NH-C_{10}H_7$ , lagert sich analog dem Diazoamidobenzol leicht um in **Amidoazonaphtalin**,  $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_6 \cdot NH_2$  (braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz), welches diazotirbar ist, und dessen Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin**,  $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$ , der  $\alpha$ -Reihe liefert (rothe, stahlblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar.

Die beiden aus Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren**,  $C_{10}H_7(SO_3H)$  (krystallinische, zerfliessliche Körper), von denen die  $\alpha$ -Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die  $\beta$ -Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline**,  $C_{10}H_7 \cdot CN$  (krystallisierende, unzersetzt destillirbare Verbindungen), zu liefern.

**Naphtalindisulfosäuren**,  $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . Die zwei isomeren  $\beta_1$ - $\beta_3$ - und  $\beta_1$ - $\beta_4$ -Säuren entstehen beim Sulfiren des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure bei 160 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte die  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Säure, und aus  $\beta$ -Monosulfosäure die  $\alpha_1$ - $\beta_3$ -Säure sich bildet. Von **Tri- und Tetrasulfosäuren** sind vorzugsweise die  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\beta_3$ - und die  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\alpha_3$ - $\beta_4$ -Säure technisch von Bedeutung.

Von ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) **Naphtylaminmonosulfosäuren**,  $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ , sind dreizehn Isomere (7  $\alpha$ , 6  $\beta$ ) bekannt. Die **Naphtionsäure**,  $(NH_2 : SO_3H = \alpha_1 : \alpha_2)$ , entsteht durch Sulfirung des  $\alpha$ -Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch manche ihrer Isomeren. Unter diesen werden die  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ - und  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Säure durch Nitriren der Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure und Reduction, die  $\alpha_1$ - $\beta_3$ - und  $\alpha_1$ - $\beta_4$ -Säure analog aus Naphtalin- $\beta$ -sulfosäure erhalten. Durch Sulfiren von  $\beta$ -Naphtylamin in der Kälte entstehen die  $\beta_1$ - $\alpha_3$ - (*Dahl*) und  $\beta_1$ - $\alpha_4$ - (*Badische*), in der Hitze die  $\beta_1$ - $\beta_3$ - (*Brönner*) und  $\beta_1$ - $\beta_4$ - (*F*) Verbindungen.

Ferner kennt man etwa 20 **Naphtylamin-di-** und etwa 10 **tri-sulfosäuren**, die theils direct aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin, theils durch Nitriren und Amidiren von Naphtalinsulfosäuren etc. dargestellt werden, und unter denen die  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\beta_3$ - (*Freund*),  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\alpha_4$ - (=  $\epsilon$ ),  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ - $\alpha_4$ - (=  $\delta$ ) und  $\beta_1$ - $\beta_3$ - $\alpha_4$ - (=  $\gamma$ ) Säuren erwähnt seien.

*Naphtole.*

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol,  $C_{10}H_7.OH$ , finden sich im Steinkohlentheer und sind ausser aus den Naphtalinsulfosäuren (s. oben) auch durch Diazotirung der Naphtylamine leicht darstellbar. Sie bilden in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das  $\alpha$ -Naphtol (Griess 1866) hat den Sm.-P.  $95^{\circ}$  und S.-P.  $282^{\circ}$ , das  $\beta$ -Naphtol (Schäffer 1869) den Sm.-P.  $122^{\circ}$  und S.-P.  $288^{\circ}$ . Beide sind leicht flüchtig. Sie besitzen einen phenolartigen Charakter, haben jedoch dabei mehr Aehnlichkeit mit Alkoholen als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reactionsfähiger sind als die der letzteren und z. B. leicht gegen  $NH_2$  (S. 471) ausgetauscht werden können.  $\beta$ -Naphtol ist ein Antisepticum.

ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtol,  $C_{10}H_7.H_4.(OH)$ , entsteht durch Hydrirung des  $\alpha$ -Naphtols und hat den Charakter eines echten Phenols (nicht des  $\alpha$ -Naphtols). Analog werden aus  $\beta$ -Naphtol gleichzeitig ar- und ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtol erhalten, von welchen die ar-Verbindung dem Phenol, die ac-Verbindung hingegen den Fettalkoholen im Verhalten entspricht.

Eisenchlorid oxydirt  $\alpha$ -Naphtol unter violetten,  $\beta$ -Naphtol unter grünlichen Farbenerscheinungen zu Dinaphtolen,  $C_{20}H_{12}(OH)_2$ , welche den Diphenolen (S. 446) entsprechen und Abkömmlinge der Dinaphtyle (S. 475) sind. Durch vorsichtige Oxydation von  $\alpha$ -Naphtol entsteht o-Zimmtcarbonsäure,  $C_6H_4(CO_2H)-CH=CH-CO_2H$  (S. 443), von  $\beta$ -Naphtol: o-Carboxylphenylglyoxylsäure,  $C_6H_4(CO_2H)-CO-CO_2H$ .

Beide Naphtole bilden Aether, z. B.  $\beta$ -Naphtoläthyläther,  $C_{10}H_7.O.C_2H_5$  (von Fruchtgeruch, als „Nerolin“ im Handel), Acetylnaphtole,  $C_{10}H_7.O(C_2H_3O)$  etc.

Betol, Naphtosalol,  $C_{10}H_7.O.CO-C_6H_4(OH)$ , der Salicylsäure-ester des  $\beta$ -Naphtols, ein weisses Krystallpulver vom Sm.-P.  $95^{\circ}$ , findet therapeutisch ähnlich dem Salol Verwendung.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder Nitro-, Di-, Trinitro-, Nitroso-, Amidverbindungen etc. ab.

Das Dinitro- $\alpha$ -naphtol,  $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$ , bildet als Calciumsalz das Martiusgelb (Naphtalingelb), und seine Sulfosäure das Naphtolgelb S (Caro), einen geschätzten gelben Farbstoff.

$\alpha_1$ -Nitroso- $\beta_1$ -naphtol und die isomere  $\beta_1$ - $\alpha_1$ -Verbindung (letztere neben  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ ) entstehen bei der Einwirkung salpetriger Säure auf  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Naphtol. Gelbe Krystalle. Färben mit Eisensalzen gebeizte Stoffe grün („Gambine“). Sie sind die den Naphtochinonen (s. f. S.) entsprechenden Oxime.

Die Nitro- und Nitrosonaphtole liefern durch Reduction

Amidonaphtole,  $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$ , gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen (Constitution  $NH_2:OH$  in der  $\alpha$ -Verbindung =  $\alpha_1:\alpha_2$ , in der  $\beta$ -Verbindung =  $\alpha_1:\beta_1$ ).

Eine Reihe Naphtol-mono-, -di- etc. sulfosäuren sind bekannt, darunter: die  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Naphtolsulfosäure (*Nevile-Winther*) aus Naphthionsäure, die  $\beta_1$ - $\alpha_4$ -Säure (*Rumpf*) und die  $\beta_1$ - $\beta_3$ -Säure (*Schaeffer*) aus  $\beta$ -Naphtol, die  $\alpha$ -Naphtoldisulfosäuren  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\beta_3$  (*Freund*),  $\alpha_1$ - $\beta_2$ - $\alpha_4$  ( $\epsilon$ ),  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ - $\alpha_4$  ( $\delta$ ),  $\beta$ -Naphtoldisulfosäure **R** ( $\beta_1$ - $\beta_2$ - $\beta_3$ ), „R-Salz“, und **G** ( $\beta_1$ - $\beta_3$ - $\alpha_4$ ), „G-Salz“, (die beiden letzteren aus  $\beta$ -Naphtol) etc. Das Ca-Salz der  $\beta_1$ - $\beta_3$ -Säure dient als „Abrastol“ zur Conservirung des Weins.

Die meisten dieser Verbindungen sind wiederum in der Technik der Azofarbstoffe von grosser Bedeutung. Ihnen schliessen sich eine Anzahl von Amidonaphtolsulfosäuren an (bis jetzt ca. 60 bekannt), darunter die  $\beta_1$ -Amido- $\alpha_4$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure („ $\gamma$ “), aus  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_3$ - $\alpha_4$ -disulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali dargestellt.

Das Natriumsalz der  $\alpha_1$ -Amido- $\beta_1$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure dient unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler.

Unter den durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalinsulfosäuren und den Diazoverbindungen von Amidoazoverbindungen, auf Naphtylamine und Naphtole und speciell deren Sulfosäuren entstehenden wichtigen Azofarbstoffen seien erwähnt:

Benzol-azo- $\alpha$ -naphtylamin,  $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6 \cdot NH_2$ ;

Orange II, =  $C_6H_4(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_6(OH)$  [ $\beta$ ];

Ponceau 2R, aus diazotirtem Xylidin und „R-Salz“ (s. v. S.);

Echthroth C,  $C_{10}H_6(SO_3Na)-N=N-C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ , aus Naphthionsäure und  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_2$ -monosulfosäure;

Biebricher Scharlach,

$C_6H_3(SO_3Na)_2-N=N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6(OH)$ , aus Amidoazobenzol-sulfosäure und  $\beta$ -Naphtol;

Brillantschwarz,

$C_{10}H_6(SO_3Na)_2-N=N-C_{10}H_6-N=N-C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$ , aus Naphtylamindisulfosäure,  $\alpha$ -Naphtylamin und „R-Salz“.

Ueber Congo, Benzopurpurin, Benzazurin etc. s. S. 447 und 448.

#### Dioxynaphtaline; Naphtochinone.

Dioxynaphtaline,  $C_{10}H_6(OH)_2$ . Es sind verschiedene Isomere bekannt. Zwei von ihnen, die Hydronaphtochinone,  $\alpha$ -, =  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ , und  $\beta$ -, =  $\alpha_1$ - $\beta_1$ , sind analog dem Hydrochinon durch Chromsäure zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 405), den Naphtochinonen, oxydirbar, ferner anscheinend die Periverbindung,  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ .

Dioxynaphtalinsulfosäuren existiren in grosser Anzahl.

$\alpha$ -Naphtochinon,  $C_{10}H_6O_2$ , entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\alpha$ -Amidonaphtol etc. mit Chromsäure. Gelbe, rhombische Tafeln. Sm.-P. 125°. Es ist das vollkommene Ana-

logon d  
Wasser  
 $\beta$   
Erhitze  
es mel  
schreib

zu (siel  
xylami  
 $\alpha$   
chinon  
Kohlen  
aus Iso

U  
A  
I  
 $\alpha$ -Naph  
chinon  
schaler

I  
zarins  
von Zi  
den A  
s. v. S

Ho

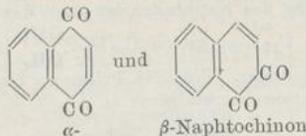
o  
naph  
lassen  
Metho  
I

naph  
sprach  
heisser  
in Na  
Oxy  
oder il

V  
die N  
Phtals

logon des gewöhnlichen Chinons, riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

$\beta$ -Naphtochinon (gelbrothe Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120<sup>o</sup>) riecht nicht und ist nicht flüchtig, so dass es mehr Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon (s. d.) besitzt. Man schreibt den beiden Verbindungen die Diketon-Formel



zu (siehe *Schultz*, Steinkohlentheer, 2. Aufl., S. 722), da sie mit Hydroxylamin reagieren unter Bildung von Oximen (siehe Nitrosonaphtole).

$\alpha$ -Naphthochinon wird durch Chlorkalk in Isonaphtazarin,  $\beta$ -Naphthochinon unter Sprengung eines Sechsrings in eine noch alle zehn Kohlenstoffatome enthaltende Lactonsäure übergeführt, von welcher aus Isochinolin (s. d.) zugänglich ist. B. 25, 888, 1138, 1168, 1493; 27, 733.

Ueber  $\gamma$ - oder Perinaphthochinon vgl. B. 23, R. 635.

Auch Oxynaphthoquinone,  $C_{10}H_5O_2(OH)$ , sind bekannt.

Das gewöhnliche Oxynaphthochinon ist ein Hydroxylderivat des  $\alpha$ -Naphthoquinons ( $O:O:OH = \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1$ ). Ein isomeres Oxynaphthochinon ( $O:O:OH = \alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3$ ), das Juglon, kommt in den Nusschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. 20, 934).

*Dioxynaphthoquinone*,  $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ , sind: Naphazarin, Alizarinschwarz, ein werthvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Dinitronaphtalin entsteht und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält; ferner Isonaphtazarin, s. v. S. u. B. 25, 134, 1169.

#### Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Methylnaphtalin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , sowie Dimethylnaphtaline,  $C_{10}H_6(CH_3)_2$ , finden sich im Steinkohlentheer. Sie lassen sich z. Th. synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesen erhalten.

Die Naphthoësäuren,  $C_{10}H_7 \cdot (CO_2H)$ , werden aus den Cyanaphtalinen durch Verseifung und auch nach anderen S. 420 ff. besprochenen, synthetischen Methoden dargestellt und bilden feine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destilliren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab Oxynaphthoësäuren,  $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$ , welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von Naphthalindicarbonsäuren,  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ , ist z. B. bekannt die Naphthalsäure ( $\alpha_1 : \alpha_4$ ), welche bei höherer Temperatur ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

476 XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

**Phenylnaphtalin**,  $C_{10}H_7(C_6H_5)$ , besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl,  $C_6H_5-C_6H_5$ , analog. — Aehnliches gilt vom

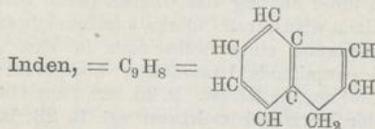
**Dinaphtyl**,  $C_{10}H_7-C_{10}H_7$ , welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die theoretisch vorauszusehenden drei Isomeren ( $\alpha\text{-}\alpha$ -,  $\beta\text{-}\beta$ - und  $\alpha\text{-}\beta$ -Verbindung) sind auch bekannt.

Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

**Acenaphten**,  $C_{12}H_{10}$ , gleich  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  ( $\alpha_1: \alpha_4$ ), welches sich im Steinkohlentheer findet. Farblose Prismen; Sm.-P.  $95^0$ , S.-P.  $277^0$ . Giebt bei der Oxydation Naphtalsäure (s. o.).

**Anhang. Inden.**

Eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt das Inden:



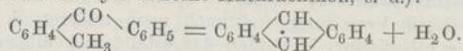
Dasselbe erscheint als hervorgegangen aus der Verschmelzung eines Benzol- und eines Pentamethylenringes (s. S. 467). Im Steinkohlentheer (*Krämer* und *Spilker*, B. 23, 3276). Wasserhelles Oel vom S.-P.  $180^0$  und Naphtalingeruch, welches durch conc. Schwefelsäure verharzt wird. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es **Hydrinden**,  $C_9H_{10}$  (fl., S.-P.  $176^0$ ). Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Ist gleich vielen Derivaten auch synthetisch dargestellt worden (vgl. z. B. A. 247, 129; B. 22, 1830; 23, 1881, 1887, R. 502; 27, R. 465).

XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

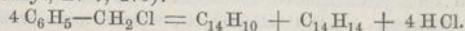
A. Anthracen.

**Anthracen**,  $C_{14}H_{10}$ . (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung*: 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reactionen (S. 467) entsteht ausser diesen auch Anthracen.

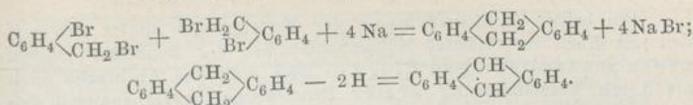
2. Durch Erhitzen von o-Tolyphenylketon mit Zinkstaub (B. 7, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):



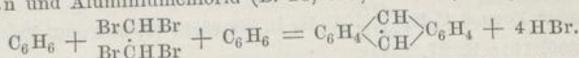
3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^0$  (neben Dibenzyl, B. 7, 276):



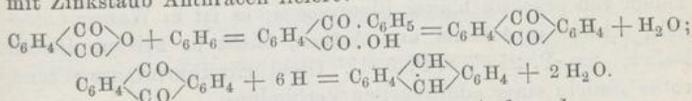
4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. Th. spontan bei der Reaction) in Anthracen übergeht (B. 12, 1965):



5. Beim Erhitzen von Benzol mit symmetrischem Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid (B. 16, 623; s. a. 26, 1706):



6. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht *o-Benzoylbenzoesäure* und hieraus durch Erhitzen mit Phosphorpenoxyd *Anthrachinon* (Behr und van Dorp, B. 7, 578; ferner 25, R. 276), welches durch Reduction mit Zinkstaub Anthracen liefert:

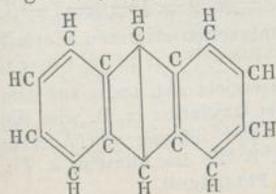


Analog entsteht aus *o-Benzylbenzoesäure* *Anthranol*.

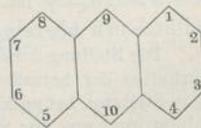
7. Durch Behandeln von *m*-Xylol und Styrol (s. d.) mit conc. Schwefelsäure entsteht *Toluylphenylpropan*,  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right\rangle$ , welches beim Ueberhitzen fast glatt neben Methan und Wasserstoff Methylanthracen liefert (B. 23, 3272).

8. Aus Alizarin durch Zinkstaub s. S. 481.

*Constitution.* Nach obigen Bildungsweisen und nach seiner Beziehung zum Anthrachinon, dessen Constitution z. B. aus Bildungsweise 6. hervorgeht, enthält das Anthracenmolecül *zwei Benzolkerne*,  $\text{C}_6\text{H}_4$ , welche durch eine Gruppe  $\text{C}_2\text{H}_2$  (*Mittelgruppe*) mit einander verbunden sind. Die Kohlenstoffatome dieser Mittelgruppe sind nach Bildungsweise 5. auch unter einander gebunden, und nehmen an jedem Benzolkern die *Ortho*-Stellung zu einander ein (nach Bildungsweise 2. und 6. an einem, nach 4. auch an dem anderen Benzolkern; weitere Beweise s. z. B. v. Pechmann, B. 12, 2124). Somit ist die Constitution des Anthracens die folgende (Graebe und Liebermann, A. Spl. 7, 313):



oder schematisch

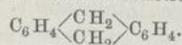


Die beiden Kohlenstoffatome der Mittelgruppe bilden also mit den mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatomen der Benzolkerne einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass man das Anthracen auch als durch Verschmelzung dreier Benzolkerne hervorgegangen betrachten kann. Ausser der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} C_6H_4$  kommt auch die „chinoide“ Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{matrix} C_6H_4$  in Betracht (*Armstrong*, Proc. Ch. Soc. 1890, 101; B. 27, 3348).

Für die Hydrirung gilt Analoges wie beim Naphtalin; es werden leicht zwei Wasserstoffatome bei 9 und 10 des Schemas addirt, die mittlere („Meso-“) Gruppe zeigt dann mehr aliphatischen, die äusseren Ringe ganz Benzolringcharakter.

*Eigenschaften und Verhalten.* Das Anthracen bildet farblose Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz; es ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol löslich. Sm.-P. 213°, S.-P. 351°. Giebt mit Pikrinsäure schöne, rothe Nadeln einer additionellen Verbindung.

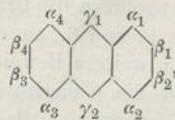
Wird durch Sonnenlicht in das polymere *Paraanthracen*,  $(C_{14}H_{10})_2$ , Sm.-P. 244°, verwandelt. Reduktionsmittel führen es über in *Hydroanthracen*, *Anthracenhydrir*,  $C_{14}H_{12}$  (s. o. Bildungsweise 4.), weisse, in Alkohol leicht lösliche Tafeln, Sm. 107°, welches unzersetzt siedet, aber durch Glühhitze, wie Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Anthracen zurückbildet. Es hat die Constitution:



Bei weiterer Hydrirung entstehen  $C_{14}H_{16}$  und schliesslich  $C_{14}H_{24}$ .

#### Derivate des Anthracens.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verbindungen:



da im Schema auf v. S. 1=4=5=8= $\alpha$ , 2=3=6=7= $\beta$ , und 9=10= $\gamma$  ist. Die bekannten Thatsachen stimmen hiermit vollkommen überein.

Die Stellung der eingetretenen Gruppe ergibt sich meist aus dem Verhalten der betreffenden Substanz bei der Oxydation (z. B. wird die in  $\gamma$ -Stellung befindliche dabei eliminiert unter Bildung von Anthrachinon) und aus der Synthese derselben (z. B. die des Alizarins z. Th. aus seiner Bildung aus Brenzcatechin und Phtalsäure).

$C_{14}H_8$   
 $C_{14}H_6$   
 $C_{14}H_5$   
 $C_{14}H_4$   
 $C_{14}H_3$

$C_6H_4$

$C_6H_4$

$C_6H_4$

$C_{14}H_7$   
 $C_{14}H_6$

$C_6H_4$

$C_6H_4$

$C_6H_3$

$C_6H_4$

Tetrac  
Hexac

$C_{14}H_9$

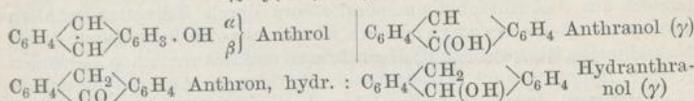
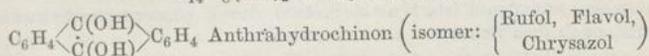
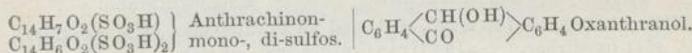
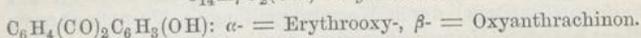
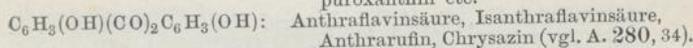
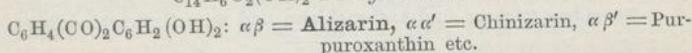
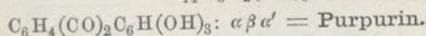
$C_{14}H_8$

$C_6H_4$

$C_6H_4$

## Uebersicht über die wichtigsten Anthracenderivate.

$C_{14}H_9Cl$	Chlor-, Dichlor-, <i>Dibromanthracene</i> ( $\gamma$ ) Mono- und Dinitro- anthracen ( $\gamma$ )	$C_{14}H_9 \cdot NH_2$ Anthramin ( $\beta$ )
$C_{14}H_8Cl_2$		$C_{14}H_9 \cdot SO_3H$ $\beta$ -A.-Sulfosäure
$C_{14}H_8Br_2$		$C_{14}H_8(SO_3H)_2$ { $\alpha$ - und $\beta$ -Anthra- cendisulfosäure
$C_{14}H_9 \cdot NO_2$		
$C_{14}H_8(NO_2)_2$		

 $C_{14}H_9(OH)$  *Oxyanthracene*: $C_{14}H_8(OH)_2$  *Dioxyanthracene*: $C_{14}H_8O_2$  *Anthrachinon*: $C_{14}H_7O_2(OH)$  *Oxyanthrachinone*: $C_{14}H_6O_2(OH)_2$  *Dioxyanthrachinone*: $C_{14}H_5O_2(OH)_3$  *Trioxyanthrachinone*:

Isomer: Flavo- und Anthrapurpurin, Anthragallol etc.

*Tetraoxyanthrachinone*: Chinalizarin, Anthrachryson, Rufiopin etc.

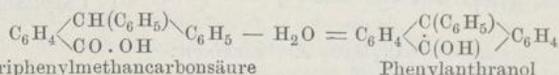
*Hexaoxyanthrachinone*: Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure.

$C_{14}H_9(CH_3)$ <i>Methylanthracene</i>	$C_{14}H_8(CH_3)_2$ Dimethylanthracene
$C_{14}H_9(C_6H_5)$ Phenylanthracen etc.	$C_{14}H_9(CO_2H)$ { Anthracencarbon- säure ( $\alpha, \beta, \gamma$ )
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \dot{C}HR \end{array} \right\rangle C_6H_4$ Alkylanthra- hydrüre	$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ \dot{C}R(OH) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ Alkylhydran- thranole
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ \dot{C}(C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$ Phenylanthra- nol ( <i>Phthalidine</i> )	$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \dot{C}(C_6H_5) \cdot OH \end{array} \right\rangle C_6H_4$ Phenyl- oxanthra- nol ( <i>Phtha- lidine</i> )

Das Anthrachinon,  $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ , in welchem die Wasserstoffatome 9 und 10 gegen Sauerstoff ersetzt sind, bildet nur je zwei isomere Monoderivate.

Isomere Biderivate können in sehr grosser Anzahl existiren. Uebersicht der wichtigsten Anthracenderivate s. v. S.

Von diesen Verbindungen entstehen die **Substitutionsproducte** direct; sie geben durch Oxydation Anthrachinon, enthalten daher das Halogen in  $\gamma$ -Stellung. Das  $\beta$ -**Anthramin** ist aus  $\beta$ -Anthrol und Ammoniak, das Anthrol aus Anthracensulfosäure und Kali, die letztere aus  $\beta$ -Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduction erhalten worden.  $\alpha$ -,  $\beta$ -Dioxyanthracene werden aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze, die zwischen Hydroanthracen und Anthrachinon stehenden Körper Hydranthranol, Oxanthranol, Anthranol, Anthrahydrochinon (*Liebermann*) durch Reduction des Anthrachinons erhalten. Oxyanthracene scheinen auch im Theer vorzukommen. Die Phtalidine entstehen aus den Phtalinen (S. 463) durch concentrirte Schwefelsäure, nach dem Schema:



Triphenylmethancarbonsäure

Phenylantranol

(siehe übrigens B. 18, 2150), und sind zu Phtalideinen (z. B. Coerulein, S. 464) oxydirbar.  $\gamma$ -alkyilirte Anthracene entstehen aus alkyilirten Hydranthranolen (die man ihrerseits durch Alkali und Jodalkyl aus Hydranthranol darstellt) durch Wasserabspaltung,  $\gamma$ -Phenylanthracen aus Phenylantranol (einem Phtalidin) durch Glühen mit Zinkstaub. (Isomere Alkylanthracene s. u.)

Besonders wichtig sind Anthrachinon und seine Oxyverbindungen.

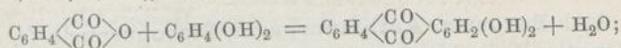
**Anthrachinon**,  $C_{14}H_8O_2$  (*Laurent* 1834). Bildung s. o. Entsteht leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure in Eisessig; bildet sich auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk.

Glänzende, gelbe, in heissem Benzol lösliche Prismen oder Nadeln von grosser Sublimationsfähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Sm.-P. 285°. Jodwasserstoff bildet bei 150° Anthracen oder dessen Dihydrür. Schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoësäure. Hat weniger Chinon- als Ketoncharakter (*Zincke*, *Fittig*); durch schweflige Säure wird es nicht reducirt und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim.

Ist bromirbar, nitrirbar, z. B. zu  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dinitroanthrachinon (gelbe Nadeln), und sulfirbar. Die Anthrachinon- $\beta$ -monosulfosäure bildet gelbe Blättchen; von Disulfosäuren sind sowohl zwei aus Anthrachinon direct entstehende als auch zwei aus den Anthracendisulfosäuren durch Oxydation sich bildende bekannt.

Die Kalischmelze der Sulfosäuren führt nicht glatt zu den analogen Oxyverbindungen, vielmehr wird aus der Luft noch Sauerstoff aufgenommen, so dass die Monosulfosäuren Mono- und Dioxy-, die Disulfosäuren Di- und Trioxyanthrachinone liefern. In der Technik setzt man der Schmelze daher Kaliumchlorat hinzu. — Durch längeres Schmelzen mit Kali tritt Zersetzung zu Oxybenzoësäuren ein.

Oxyanthrachinone sind auch analog der für Anthrachinon geltenden synthetischen Bildungsweise 6 (S. 476) aus Phtalsäureanhydrid und Mono- oder Dioxybenzolen darstellbar (*Baeyer* und *Caro*, B. 7, 968; 8, 152), z. B.:



mit Phenol entstehen so die zwei Oxyanthrachinone (gelbe Nadeln), mit Brenzcatechin (1,2) Hystazarin und Alizarin, mit Hydrochinon das Chinizarin u. s. f. — Weiter bilden sie sich aus den Chlor- und Bromanthrachinonen durch Kalischmelze, und m-Oxybenzoësäure kann direct durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Anthraflavinsäure (siehe Uebersicht) übergehen. Genaueres: A. 240, 245.

Das Alizarin,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ , ist der altbekannte, schöne und wichtige Farbstoff der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) und ist in derselben als (leicht zerfallendes) Glucosid, Ruberythrin säure ( $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ ) (s. d.), enthalten. Neben ihm findet sich in der Krappwurzel Purpurin. Die gegenwärtige (seit 1871) technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen (*Gräbe* und *Liebermann*, *Caro*, *Perkin*, B. 3, 359; A. 160, 130) mittelst Anthrachinonmonosulfosäure (s. v. S.) beruht auf der Beobachtung von *Gräbe* und *Liebermann* (1868, B. 1, 49; A. Spl. 7, 297), dass das Alizarin durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt wird.

Prächtigt glasglänzende, rothe Prismen oder Nadeln (sublimirt), Sm.-P. 289°; in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser wenig, aber als Phenol in Alkalien leicht (mit violett-rother Farbe) löslich. Es bildet mit Metalloxyden unlösliche, gefärbte Verbindungen, „Lacke“ (Thonerdelack, Zinnlack prächtig roth, Eisenlack schwarz-violett, Chromlack bordeauxfarben), mit deren Hülfe es beim Färben und Drucken auf der Faser fixirt wird; die zu färbenden Zeuge werden z. B. durch vorheriges Beizen mit Aluminium- oder Chromacetat, mit ricinusölschwefelsaurem Ammon (s. d.) oder halbzersetztem, freie Fettsäuren enthaltendem Baumöl, Tournantöl („Türkischrothfärberei“) etc. zur Fixirung des Farbstoffs vorbereitet.

Mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht:

**Anthrarobin**, *Dioxyanthranol*,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ CH \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$ , ein gelblichweisses, durch Oxydation wieder in Alizarin übergehendes Pulver, welches wegen seiner reducirenden Eigenschaften gegen Hautkrankheiten angewandt wird.

Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rothgelben Farbstoff,  **$\beta$ -Nitroalizarin**, *Alizarinorange*,  $C_{14}H_7(NO_2)_4O_4$ , übergeführt; dieser giebt (nach der *Skraup'schen* Reaction, S. 504) mit Glycerin und Schwefelsäure das **Alizarinblau**,  $C_{17}H_9NO_4$  (siehe Chinolin), einen ebenfalls werthvollen, blauen Farbstoff.

Auch **Purpurin**, **Anthrapurpurin**, **Flavopurpurin** (s. o.) sind werthvolle Farbstoffe und werden technisch gewonnen; desgl. das isomere **Anthragallol**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H(OH)_3$ , „Anthracenbraun“ (aus Gallussäure plus Benzoësäure durch conc. Schwefelsäure).

**Alizarinbordeaux**, Chinalizarin, Tetraoxyanthrachinon,  $C_{14}H_4O_2(OH)_4$  (vgl. B. 23, 3739), entsteht aus Alizarin durch Einwirkung hochprocentiger, rauchender Schwefelsäure in Form eines leicht verseifbaren Schwefelsäureesters. Durch Oxydation liefert es

**Penta-** und dann **Hexaoxyanthrachinon** („Alizarincyanine“), Farbstoffe, welche auf Chrombeize violettblau färben (vgl. Journ. prakt. Chem. 43, 237, 246). — Verwandt sind die

**Anthracenblaufarbstoffe**, welche aus  $\alpha_1$ - $\alpha_3$ -Dinitroanthrachinon durch successive Behandlung mit rauchender, dann gewöhnlicher Schwefelsäure entstehen und auf Chrombeize blaue Farbtöne liefern. Ein Hexaoxyanthrachinon ist auch direct aus Anthrachinon durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid darstellbar.

Nach *v. Kostanecki* ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier in *Ortho*-Stellung befindlicher Hydroxyle geknüpft.

Den Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt der gelbe Farbstoff: **Galloflavin**,  $C_{13}H_6O_9$ , welcher durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird (*Bohn* und *Gräbe*, B. 20, 2327).

#### Homologe des Anthracens

(s. a. oben, z. B. Bildgsw. 7) sind im Steinkohlentheer enthalten, nämlich

**Methylantracen** ( $CH_3$  in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -),  $C_{14}H_9 \cdot CH_3$  (dem Anthracen ähnlich, Sm.-P. 199<sup>o</sup>, oxydirbar zu Methylantrachinon) und

**Dimethylantracen**, Sm.-P. 224 bis 225<sup>o</sup>, von dem auch Isomere synthetisch dargestellt sind.

Die drei möglichen **Anthracenmonocarbonsäuren** und auch **Dicarbonsäuren** des Anthracens sind bekannt.

Ph  
361], is  
halten.

als Ant  
S.-P. 34

Anthrac  
dationsm

Bil  
Röhren)

2.  
3.

beim Sch  
Phenan  
(B. 29, 4

4.  
Co

seine Ox  
*Dipheny*

gebunder  
 $C_6H_5-C$   
 $C_6H_5-C$   
mit dem  
dung zu  
dicarbon  
anthren

Hie  
bundene  
Dipheny

ähnlich  
Benzolke

vorgegar  
Au

producte  
säuren,

Oxypher  
Phenar  
in das (

## B. Phenanthren.

**Phenanthren**,  $C_{14}H_{10}$  [Fittig und Ostermayer (1872); A. 166, 361], ist im Steinkohlentheer als Begleiter des Anthracens enthalten. Farblose, glänzende Blättchen (Tafeln), in Alkohol leichter als Anthracen (mit blauer Fluorescenz) löslich. Sm.-P.  $96^{\circ}$ ; S.-P.  $340^{\circ}$ . Wird von jenem durch partielle Oxydation, welche Anthracen zuerst angreift, und Destillation getrennt. — Oxydationsmittel liefern Diphensäure (S. 448).

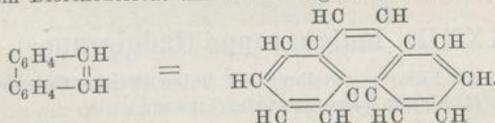
*Bildung.* 1. Auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren) aus Toluol, Stilben, Dibenzyl, o-Ditolyl.

2. Aus o-Brombenzylbromid und Na neben Anthracen (S. 476).

3. Die Diazoverbindung der  $\alpha$ -Phenyl-o-Amidozimmtsäure spaltet beim Schütteln mit Kupferpulver Stickstoff und Wasser ab und giebt Phenanthrencarbonsäure, welche beim Destilliren  $CO_2$  verliert (B. 29, 496).

4. Bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub.

*Constitution.* Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditolyl, und seine Oxydirbarkeit zu Diphensäure,  $C_6H_4-CO_2H$ , zeigen, dass es ein Diphenylderivat ist und an jedem Benzolkern ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches (z. B. wegen seiner Bildung aus Stilben,  $C_6H_5-CH$ , welche der des Diphenyls aus Benzol völlig entspricht)  $C_6H_5-\dot{C}H$ , mit dem entsprechenden anderen Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung zusammenhängt. Da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyl-dicarbonensäure ist (Schultz, A. 196, 1; 203, 95), so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat und besitzt folgende Constitution:



Hiernach bilden die zwei CH-gruppen mit den mit ihnen verbundenen zweimal zwei Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne des Diphenyls einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass das Phenanthren, ähnlich wie das Anthracen, auch als durch Verschmelzung dreier Benzolkerne oder auch eines Naphtalin- und eines Benzolkernes hervorgegangen betrachtet werden kann.

Auch vom Ph. leiten sich Substitutions- und Additionsproducte (z. B. ein Tetrahydrür), Nitro-, Amidoverbindungen, Sulfosäuren, Cyanderivate, Carbonsäuren und Oxyverbindungen ab. Ein Oxyphenanthren ist das Phenanthrol, eine Dioxyverbindung das Phenanthrenhydrochinon,  $C_{14}H_8(OH)_2$ , welches durch Oxydation in das (auch direct aus Phenanthren durch Chromsäure entstehende)

Phenanthrenchinon,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \end{array}$  (orangefarbene Nadeln,

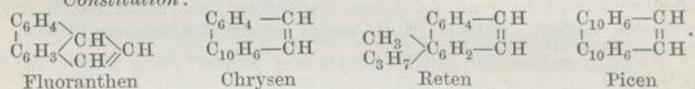
Sm.-P. 200°, unzersetzt destillirbar), übergeht. Letzteres hat den Charakter eines Diketons, reagirt mit Hydroxylamin, Natriumsulfit etc., lässt sich aber durch schweflige Säure zum entsprechenden Hydrochinon reduciren. Ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Giebt mit thiotolen-haltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung; nach dem Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit Aether färbt sich letzterer violett: „*Laubenheimer'sche Reaction*“ (B. 17, 1338).

### C. Complicirtere Kohlenwasserstoffe.

Fluoranthren,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}$ , Pyren,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ , Chrysen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , Reten,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ , und Picen,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ , sind Kohlenwasserstoffe, welche man aus den über 360° siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers isolirt hat. Phenanthren, Pyren und Fluoranthren finden sich auch im Stuppfett, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria.

Weisse Blättchen, unzersetzt sublimirbar. Können durch Oxydation in zugehörige Ketone übergeführt werden.

#### Constitution:



Constit. des Pyrens: *Bamberger*, A. 240, 147; des Chrysens: B. 26, 1745; des Picens A. 284, 52.

Perhydroreten,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ , kommt als *Fichtelit* in der Natur vor.

### XXXII. Indigogruppe (Indolgruppe).

(Vergl. die Zusammenstellung der unten citirten Untersuchungen *Baeyer's* in *R. Meyer*, Theerfarbstoffe, Vieweg.)

Indigo,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , ist ein seit Jahrtausenden bekannter, blauer, aus der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) und aus Färberwaid (*Isatis tinctoria*) gewonnener, zumal für Wollfärberei werthvoller Farbstoff. Neben Indigblau (Indigotin) sind im käuflichen Indigo noch Indigo-leim, -braun, -roth enthalten, welche durch Lösungsmittel extrahirt werden können. In der Indigopflanze ist der Farbstoff nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid „*Indican*“, enthalten, aus dem er durch verdünnte Säuren oder unter dem Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser abgespalten wird.

Indigo bildet ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver und sublimirt in kupferrothen Prismen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln, auch Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich, in heissem Anilin oder Paraffin (blau resp. roth) löslich und daraus krystallisirbar. Dampf dunkelroth. Die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  ist durch Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Wird durch Reductionsmittel, zumal durch Eisenvitriol und Alkali oder Kalk, oder Traubenzucker und Natronlauge zu Indigweiss,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , reducirt, einem weissen, krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und in dieser Lösung sich energisch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt (Indigoküpe) unter Abscheidung blauer Häute von Indigo.

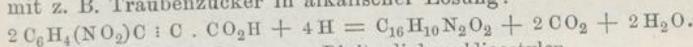
Conc. oder rauchende Schwefelsäure löst Indigo in der Wärme zu Indigomono- und -disulfosäure. Die erstere, „Phönicinsulfosäure“, ist in Wasser schwer, die letztere leicht löslich und bildet als Natriumsalz das Indigocarmin des Handels.

Salpetersäure oxydirt zu Isatin, Destillation mit Kali giebt Anilin, schmelzendes Kali Indoxyl, Erhitzen mit Braunstein und Kalilauge bildet Anthranilsäure (S. 429).

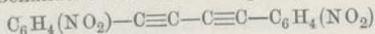
*Synthetisch* entsteht Indigo (Baeyer und seine Schüler B. 14, 1741; 15, 775, 2093, 2856; 16, 1704 und 2188 etc.):

1. Aus Isatinchlorid (s. d.).

2. Aus o-Nitrophenylpropionsäure durch Erwärmen mit z. B. Traubenzucker in alkalischer Lösung:

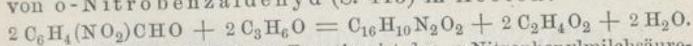


3. Durch Behandeln von o-Dinitrodiphenyldiacetylen,



(s. d.), mit Schwefelsäure und darauf folgende Reduction.

4. Durch Einwirkung verdünnten Alkalis auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 413) in Aceton:



Zwischenproduct dieser Reaction ist das „o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon“,  $C_6H_4(NO_2)-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3$ .

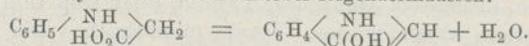
5. Aus Indoxylsäure und Indoxyl (s. u.) durch Oxydation, etc.

6. Synthese nach *Flimm* (B. 23, 57): Monobromacetanilid,  $C_6H_5-NH.CO.CH_2Br$ , wird mit Aetzkali verschmolzen.

7. Synthese nach *Heumann* (B. 23, 3043; 24, 2087): Man erhitzt Phenylglycin,  $C_6H_5-NH-CH_2-CO_2H$  (aus Anilin und Monochloressigsäure; vgl. a. B. 25, 2029) oder dessen Carbon-

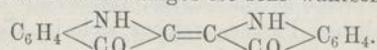
säure (analog aus Anthranilsäure) mit Aetznatron, löst in Wasser und oxydirt die alkalische Lösung der entstandenen Leukoverbindung (Indoxyl resp. Indoxylsäure) an der Luft.

Das Indoxyl entsteht z. B. hierbei folgendermaassen:



Auf analoge Weise entstehen Homologe des Indigos, sowie durch Einwirkung stark rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycin Sulfosäuren desselben.

Die *Constitution* des Indigos ist sehr wahrscheinlich:



Ein rothes Isomeres des Indigos ist *Indirubin* (= Indigopurpurin), im käuflichen Indigo und auch synthetisch erhalten.

Von *substituirt*en Indigoarten sind dargestellt: Dichlor-, Dibrom-, Tetrachlor-, Diäthyl-, Tölyl- und Xylol-indigo etc.; ferner Indigodicarbonsäure (s. z. B. B. 12, 458).

#### Derivate des Indigos:

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N O}_2$	Isatin (s. u.) . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C(OH)}$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{N O}_2$	Dioxindol (S. 487) . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH(OH)} \end{array} \right\rangle \text{CO}$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$	Oxindol (S. 487) . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$
	Indoxyl . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C(OH)} \end{array} \right\rangle \text{CH}$
$\text{C}_8\text{H}_7$	Indol (S. 488) . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{CH}$
$\text{C}_8\text{H}_6\text{N(CO}_2\text{H)}$	Indolcarbonsäure (z. B. $\beta$ -)	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C(CO}_2\text{H)} \end{array} \right\rangle \text{CH}$
$\text{C}_8\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$	Skatol . . . . . u. Isom.	$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C(CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{CH}$

1. Isatin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C(OH)}$ , ist durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (*Erdmann* und *Laurent* 1841, s. a. B. 17, 976) leicht darstellbar und entsteht auch durch Oxydation des Dioxindols, Oxindols (indirect) und Indoxyls (*Baeyer*); ferner aus o-Nitrophenylpropionsäure durch Kochen mit Alkalien. Gelbrothe, monokline Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem wie in Alkohol leichter, mit braunrother Farbe löslich. In Kali-

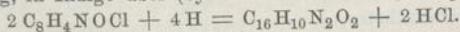
lange löst es sich anfangs violett unter Bildung von  $C_8H_4NO \cdot OK$ , welches aber schon beim Erwärmen in isatinsaures Kali,  $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot COOK$  (s. S. 437), übergeht. Isatin ist das Lactim (S. 430) der Isatinsäure (vgl. aber zu Gunsten der Lactamformel: B. 23, 253).

*Synthese* aus o-Nitrobenzoylameisensäure s. S. 437. Thiophenreaction: s. S. 316. Man kennt **Chlor-, Brom-, Nitroisatin**; als Keton bildet Isatin mit Ammoniak, durch Austausch von O gegen NH, **Imesatin**,  $C_8H_5NO(NH)''$ ; mit Hydroxylamin **Isatoxim**,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ C:N.OH \end{smallmatrix} \rangle C.OH$  (gelbe Nadeln), welches auch aus Oxindol durch salpetrige Säure entsteht. Ein Homologes, **Methylisatin**, kann aus p-Toluidin + Dichloressigsäure erhalten werden, wobei zunächst ein Tolylderivat des **Methyl-Imesatins** entsteht (B. 18, 190). Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht die **Isatosäure**,  $C_8H_5NO_3$ , gleich Anthranilcarbonsäure,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ N-CO_2H \end{smallmatrix} \rangle$  (s. S. 429).

Isatin vermag einen Methyläther, **Methylisatin**,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C.O.CH_3$ , zu bilden [blutrothe Krystalle, entsteht aus Isatinsilber (rothes Pulver) und Jodmethyl]; dasselbe löst sich in Alkali zu Isatinsäure und Methylalkohol (Aufhebung der Lactimbildung und Verseifung des gebildeten Methylesters). Hieraus folgt die obige Constitutionsformel des Isatins.

Eine isomere Verbindung, **Methyl-pseudoisatin**, leitet sich von einem für sich unbekanntem Isomeren des Isatins, dem Pseudoisatin,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CO$ , dem Lactam der Amidobenzoylameisensäure, ab; dieselbe entsteht z. B. aus Methylindol (s. u.) durch Natriumhypobromit und Kochen mit alkoholischem Kali. Da sie sich in Alkali sofort löst zu **Methylisatinsäure**,  $C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ , so hat sie die Constitution  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CO$  (B. 17, 559).

**Isatinchlorid**,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C.Cl$ . Aus Isatin und Phosphorpentachlorid. Braune Nadeln, in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff, oder Zinkstaub und Eisessig, in Indigo über (Synthese des letzteren, *Baeyer*):



2. **Dioxindol**,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ CH(OH) \end{smallmatrix} \rangle CO$ , ist das innere Anhydrid der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure (s. S. 436). Wird durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Leicht lösliche, farblose Prismen, Sm.-P.  $180^\circ$ , leicht oxydirbar zu Isatin. Hat basische und saure Eigenschaften.

3. **Oxindol**,  $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CO$ , das Lactam der o-Amidophenyllessigsäure, entsteht aus o-Nitrophenyllessigsäure durch

Reduction (S. 429); ferner durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln, Sm.-P. 120°. Leicht oxydirbar zu Dioxindol und daher von schwach reducirendem Charakter.

Ist gleichzeitig Säure und Base, löst sich in Alkalien wie in Salzsäure. Durch Barytwasser bei höherer Temperatur verwandelt es sich in o-amidophenyllessigsäuren Baryt (B. 16, 1704). Der Imidwasserstoff ist gegen Aethyl, Acetyl, die Nitrosogruppe etc. ersetzbar.

Isomer mit dem Oxindol ist das

4. **Indoxyl**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CH$ , welches aus der Indoxylsäure (s. u.) durch Abspaltung von Kohlensäure, sowie aus Phenylglycin (nach S. 485) und aus Indigo durch schmelzendes Kali erhalten wird und als Aetherschwefelsäure: indoxylschwefelsaures Kali, Harnindican,  $C_8H_6N.O.(SO_3K)$ , im Harn von Pflanzenfressern oft vorhanden ist. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Wasser ziemlich leicht (mit gelber Fluorescenz) lösliches Oel.

Löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in alkalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid in Indigo über.

Löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in alkalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid in Indigo über.

Es bildet eine **Nitroverbindung**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N(NO) \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CH$ , vom Charakter der Nitrosamine, enthält also eine Imidgruppe, ferner enthält es wegen seiner Beziehungen zur Indoxylschwefelsäure ein alkoholisches Hydroxyl, woraus seine *Constitution* folgt.

Das **indoxylschwefelsaure Kali** (s. o.) wird synthetisch durch Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat,  $K_2S_2O_7$ , dargestellt (glänzende Blättchen) und zerfällt beim Erwärmen mit Säuren wieder rückwärts.

Durch Austausch von (alkoholischem) H gegen  $C_2H_5$  resultirt **Aethylindoxyl**. Auch Derivate des hypothetischen **Pseudoindoxyls**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ , sind bekannt und zum Theil in Indigoderivate (Diäthylindigo) überföhrbar.

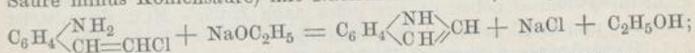
**Indoxylsäure**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C-CO_2H$ , die Carbonsäure des Indoxyls, bildet weisse Krystalle, welche durch Eisenchlorid in Indigo übergehen und beim Schmelzen in Indoxyl und Kohlensäure zerfallen. Entsteht aus Phenylglycincarbonsäure (S. 485) durch mässiges Erhitzen mit Aetznatron, sowie aus ihrem Ester, dem

**Indoxylsäureäthylester** (dicke Prismen, Sm.-P. 120°) durch schmelzendes Natron. Letzterer bildet sich u. a. durch Reduction des o-Nitrophenylpropionsäureäthylesters mit Schwefelammonium.

Die Stammsubstanz der ganzen Indigogruppe ist das

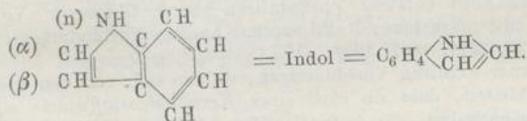
5. Indol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$  (Baeyer 1868). Dasselbe ent-

steht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub; durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile; durch Erhitzen von o-Diamidostilben unter Abspaltung von Anilin (B. 28, 1411); aus o-Amidochlorstyrol (aus o-Nitrozimmtsäure plus unterchloriger Säure minus Kohlensäure) mit Natriumalkoholat (B. 17, 1067):



bei der Pankreasfäulnis von Eiweiss, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (neben Skatol), beim Leiten der Dämpfe verschiedener Aniline, z. B. des Diäthyl-o-Tolnidins, durch glühende Röhren etc. Glänzende weisse Blättchen; Sm.-P. 52°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlich fäcalartigem Geruch. Sehr schwach basisch. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth; giebt mit salpetriger Säure einen rothen, z. Th. aus sog. Nitrosoindol,  $[C_8H_6N(NO)]_2$ , bestehenden Niederschlag (empfindliche Reactionen, s. a. B. 22, 1976), und liefert durch Acetylierung Acetylindol. Aus letzteren Gründen enthält das Indol eine Imidgruppe.

*Constitution.* Das Indolmolecul erscheint als hervorgegangen durch die Verschmelzung eines Pyrrol- und eines Benzolringes, welche zwei orthoständige Kohlenstoffatome gemeinsam haben:



Vom Indol kann man durch Austausch des Imidwasserstoffes (n) wie der mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichneten Wasserstoffatome (ferner auch jener des Benzolkerns) eine grosse Anzahl von *Derivaten* ableiten. Dieselben entstehen *synthetisch* z. B. durch Condensation von aromatischen, primären oder secundären Hydrazinen mit Brenztraubensäure oder gewissen Ketonen oder Aldehyden und Behandlung der entstandenen Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink (*E. Fischer*, A. 236, 116; 242, 372; z. B. liefert Aceton-phenylhydrazon:  $\alpha$ -Methylindol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} - CH_3$ ; Propylaldehyd-phenylhydrazon: Skatol);  $\alpha$ -Phenylindol entsteht aus Phenacylbromid und Anilin, B. 25, 2860.

Das Skatol,  $\beta$ -Methylindol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ , findet sich in den Fäces und in einer ostindischen Holzart und entsteht u. a. bei

der Fäulnis oder Kalischmelze des Eiweisses (neben Indol). Weisse Blättchen vom Sm.-P. 95° und starkem Fäcalgeruch. Wird durch salpetrige Säure nicht roth gefärbt. Liefert mit zwei Wasserstoffatomen eine Hydroverbindung.

Das *n*-Methylindol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3) \\ CH \end{array} \right\rangle CH$ , entsteht aus Phenylmethylhydrazin und Brenztraubensäure, zunächst in Form seiner Carbonsäure. Oel. S.-P. 239°.

**Indolcarbonsäuren**,  $C_8H_6N(CO_2H)$ , sind synthetisch zugänglich, z. B. die  $\beta$ -Säure (neben  $\alpha$ ) aus Indol nach *Kolbe's* Methode mittelst Natrium und Kohlensäure. Die homologe

**Skatolcarbonsäure**,  $C_9H_8N(CO_2H)$ , bildet sich bei der Fäulnis von Eiweisskörpern, desgl. die

**Skatolessigsäure**,  $C_9H_8N(CH_2-CO_2H)$ .

Uebergang von Indol- zu Chinolinderivaten: B. 20, 2199, 2608; 21, 1940; 23, 2302, 2628; 25, R. 111.

#### Anhang. Cumaron- und Indazolgruppe; Thiophthen.

So wie dem Pyrrol das Furan und Thiophen, so sind dem Indol analog Verbindungen, welche *statt des Imids Sauerstoff* oder *Schwefel* enthalten.

**Cumaron**,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} O \\ CH \end{array} \right\rangle CH$ , ist eine den Benzolkohlenwasserstoffen, speciell dem Pseudocumol sehr ähnliche Verbindung, welche diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer begleitet und daraus mittelst der Verbindung mit Pikrinsäure isolirt wird. Flüssigkeit vom S.-P. 170 bis 171°, von sehr indifferenter Natur, wird indess durch Mineralsäuren unter Rothfärbung verharzt. Beim Durchleiten seiner mit Benzol- (bezw. Naphtalin-) dämpfen gemischten Dämpfe durch ein glühendes Rohr entsteht Phenanthren (bezw. Chrysen). Vgl. B. 23, 78; 25, 2409; Synthese: B. 26, 2968. Analoge Verbindungen: s. B. 19, 1290, 1432, 1617, 1667, 2927.

Ferner existiren Verbindungen, welche sich von den Indolen dadurch ableiten, dass sie *statt eines Kernkohlenstoffatoms ein Stickstoffatom* enthalten, die *Indazole*. Dem Indol,  $C_8H_7N$ , entspricht das **Indazol**,  $C_8H_6N_2$ , gleich  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ CH \end{array} \right\rangle NH$  oder  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CH \end{array} \right\rangle N$ , eine schwache Base, welche indirect aus *p*-Nitro-*o*-toluidin durch Ueberführen in die Diazoverbindung, Kochen derselben mit Eisessig und dann Eliminirung der Nitrogruppe darstellbar ist. (B. 23, 3635; 24, 2370; 25, 3149; 26, 216, 2349 etc.)

**Thiophthen**,  $C_6H_4S_2$ , ein durch Erhitzen von Citronensäure mit Phosphortrisulfid entstehendes Oel vom S.-P. 225°, steht zum Thiophen in gleicher Beziehung wie Naphtalin zu Benzol, enthält also zwei durch zwei orthoständige Kohlenstoffatome verschmolzene Thiophenkerne (B. 19, 2444; 26, 2808).

Pyri

I  
sich v

Ber

als St

l

stoff

Verbi

Pyrid

als M

wie je

gegen

l

einan

Stam

Austa

deriv.

abkö

ist al

Verbi

werde

keit.

Indi

Halog

sulfu

Jodp

Pyrid

mang

aus

## Pyridinderivate, Alkaloide u. verwandte Körper.

Die seither besprochenen aromatischen Verbindungen leiten sich vom

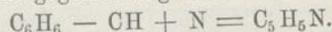
Benzol,  $C_6H_6$ , Naphtalin,  $C_{10}H_8$ , Anthracen,  $C_{14}H_{10}$  etc. als Stammkohlenwasserstoffen ab.

Denselben reihen sich einige Gruppen sehr wichtiger, stickstoffhaltiger Substanzen an, welche sich von den basischen Verbindungen:

*Pyridin*,  $C_5H_5N$ , *Chinolin*,  $C_9H_7N$ , *Acridin*,  $C_{13}H_9N$  etc.

als Muttersubstanzen ableiten, und zwar in gleicher Weise, wie jene vom Benzol etc., also durch Ersetzung von Wasserstoff gegen Halogen,  $NO_2$ ,  $NH_2$ ,  $SO_3H$ ,  $OH$ ,  $CH_3$ ,  $CO_2H$  etc.

Die Zusammensetzungs-differenz dieser Basen unter einander beträgt je  $C_4H_2$ , ist also dieselbe, wie zwischen obigen Stammkohlenwasserstoffen, von welchen man sie auch durch Austausch von  $CH$  gegen  $N$  abgeleitet denken kann:



So wie Naphtalin und Anthracen ihrerseits selbst Benzol-derivate sind, so sind Chinolin und Acridin einerseits Benzol-abkömmlinge, andererseits Derivate des *Pyridins* (s. u.); letzteres ist also die *Stammbase* der ganzen zu besprechenden Classe von Verbindungen.

*Es kann in manchen Punkten mit dem Benzol verglichen werden:*

1. Es besitzt wie das Benzol eine sehr grosse Beständigkeit. Es zeichnet sich vor diesem sogar durch eine grössere Indifferenz gegenüber Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend, Nitropyridine sind noch nicht bekannt, ebensowenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter Zahl. Pyridin wird von Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat nicht verändert, ebensowenig seine Carbonsäuren.

2. Das Verhalten seiner Derivate ist im Ganzen durchaus ähnlich dem der Benzolderivate. So werden seine Homo-

logen (auch Chinolin etc.) bei der Oxydation in Pyridincarbon- säuren übergeführt, und diese Carbonsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Pyridin (wie Benzoësäure Benzol).

3. Die Isomerieverhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den Benzolderivaten. So ist die Zahl der isomeren Mono- derivate des Pyridins gleich derjenigen der isomeren Biderivate des Benzols, = 3, die Zahl der Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten gleich derjenigen der Benzolderivate  $C_6H_3XXX'$ , gleich 6, u. s. f.

4. Die Reducirbarkeit der Molecüle ist eine analoge. Wie aus Benzol Hexahydrobenzol, so entsteht aus Pyridin (aber leichter) Hexahydropyridin = Piperidin,  $C_5H_{11}N$ ; ferner — wie aus Naphtalin Tetrahydronaphtalin — aus Chinolin leicht Tetra- hydrochinolin,  $C_9H_{11}N$ , und aus Acridin leicht (Di)Hydroacridin,  $C_{13}H_{11}N$  (analog Anthracendihydrür). Wie bei genannten Hy- drüren der Benzolreihe ist einerseits weiterer Wasserstoffeintritt nicht ausgeschlossen, andererseits ist die Tendenz zur Rück- bildung der Stammbasen vorhanden.

Demgemäss ist ihre *Constitution* eine derjenigen der Benzol- Kohlenwasserstoffe sehr *ähnliche* (Weiteres s. S. 496 und S. 506).

Im Gegensatz zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen sind Pyridin etc. starke Basen, meist von durchdringendem Geruch; Pyridin ist in Wasser leicht, Chinolin wenig löslich. Sie destilliren (ev. sublimiren) unzersetzt, bilden mit Salz- oder Schwefelsäure meist leicht lösliche, mit Chromsäure schwer lös- liche (oft charakteristische) Salze, mit Platinchlorid, Aurichlorid, Mercurichlorid etc. meist schwer lösliche Doppelsalze u. s. f.

Als Basen sind sie tertiär, also z. B. nicht acetylrirbar. Mit Jodmethyl vereinigen sie sich zu quaternären Verbindungen.

Pyridin und Chinolin wie viele ihrer Homologen sind sowohl im Steinkohlentheer (in diesem auch Acridin) wie im Knochen- theeröl (oleum Dippelli animale) vorhanden und daraus durch Säuren abscheidbar. Sie sind indess daraus durch wiederholte Fractionirung grossentheils nicht chemisch rein zu erhalten. Zu ihrer Reindarstellung ist man daher oft auf synthetische Me- thoden angewiesen.

Chinolin- und auch Pyridinbasen entstehen durch Destilla- tion der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, z. B.

Chinin  
säuren  
dass d

I  
giftige  
grosse  
bezw.  
Beziel  
wenig

(  
übrig  
I  
die v

Pyrid

Chlor

Pyrid

Oxyp

Meth

(Pi

Dime

(Lu

Trim

Prop

Pyr.

Pyrid

Picol

Dipy

Dipy

Pher

Pipe

Chinin, Cinchonin, Strychnin, mit Kalihydrat etc., ihre Carbon-säuren durch Oxydation solcher Alkaloide. Hieraus ergibt sich, dass die letzteren meist Pyridinderivate sind.

Die *Alkaloide* sind Pflanzenbasen von meist sehr intensiver, giftiger oder heilkräftiger Wirkung, welche für die Medicin von grosser Bedeutung sind. Ein Theil derselben wird bei den Pyridin-bezw. Chinolinderivaten, ein anderer Theil, diejenigen, deren Beziehungen zum Pyridin oder Chinolin complicirtere oder noch wenig bekannt sind, im Capitel XXXV besprochen werden.

Gewisse Alkaloide (z. B. das Caffein und das Cholin) gehören übrigens anderen Classen von Verbindungen an.

In neuerer Zeit pflegt man die Bezeichnung „Alkaloide“ auf die vom Pyridin abstammenden Pflanzenbasen zu beschränken.

U e b e r s i c h t  
über einige Pyridin- und Chinolinderivate.

<i>Pyridin</i> . . . .	$C_5H_5N$	<i>Chinolin</i> . . . .	$C_9H_7N$
Chlorpyridin etc.	$C_5H_4NCl$	Chlorchinolin etc.	$C_9H_6NCl$
Pyridinsulfosäure	$C_5H_4N(SO_3H)$	Amidochinoline .	$C_9H_6N(NH_2)$
		Chinolinsulfosäuren	$C_9H_6N(SO_3H)$
<i>Oxypyridine</i> (3)	$C_5H_4N(OH)$	<i>Oxychinoline</i> . .	$C_9H_6N(OH)$
<i>Methylpyridine</i> (Picoline) (3)	$C_5H_4N(CH_3)$	<i>Methylchinoline</i> .	$C_9H_6N(CH_3)$
		(Chinaldin etc.)	
Dimethylpyridine (Lutidine)	$C_5H_3N(CH_3)_2$	Dimethylchinoline	$C_9H_5N(CH_3)_2$
Trimethylpyrid.	$C_5H_2N(CH_3)_3$	Trimethylchinoline	$C_9H_4N(CH_3)_3$
Propylpyridine .	$C_5H_4N(C_3H_7)$	etc.	
<i>Pyr.-carbons.</i> (3)	$C_5H_4N(CO_2H)$	<i>Chinolincarbons.</i> .	$C_9H_6N(CO_2H)$
Pyridindicarb.(6)	$C_5H_3N(CO_2H)_2$	Chinolindicarbons.	$C_9H_5N(CO_2H)_2$
Picolincarbons. .	$C_5H_3N(CH_3)(CO_2H)$	Chinaldincarbons.	$C_9H_5N(CH_3)CO_2H$
Dipyridin . . . .	$C_{10}H_{10}N_2$	Dichinolin . . . .	$C_{18}H_{14}N_2$
Dipyridyl . . . .	$C_5H_4N-C_5H_4N$	Dichinolylin . . . .	$C_9H_6N-C_9H_6N$
Phenylpyridine .	$C_5H_4N(C_6H_5)$	Phenylchinoline .	$C_9H_6N(C_6H_5)$
<i>Piperidin</i> . . . .	$C_5H_{11}N$	<i>Tetrahydrochinolin</i>	$C_9H_{11}N$

XXXIII. Pyridingruppe,  $C_nH_{2n-5}N$ .

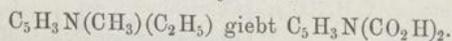
(Uebersicht s. v. S.)

Vergl. *Buchka*: Chemie des Pyridins, Braunschweig, Vieweg.

Die Pyridingruppe umfasst das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlentheer- und Thieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin ( $C_6H_7N$ ), Lutidin ( $C_7$ ), Collidin ( $C_8$ ), Parvolin ( $C_9$ ), Corindin ( $C_{10}$ ) etc. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empyrischen Analyse nach stimmenden Fractionen repräsentiren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Theil homologen Basen.

Alle Pyridin homologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydirbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:



**Bildung.** 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer, im Knochenöl, in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer etc. vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Producten Lutidin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

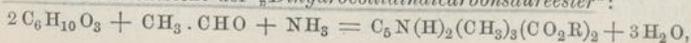
3<sup>a</sup>. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ , und Abspaltung von Kohlensäureanhydrid.

4. Durch Destillation von Acroleinammoniak (S. 147) entsteht  $\beta$ -Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 146) Collidin (*Baeyer*, A. 155, 283, 297).

4<sup>a</sup>. Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat oder mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert  $\beta$ -Methylpyridin.

5. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorid (-bromid) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Aldehydin,  $C_8H_{11}N$ .

6. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:



d. i. ein  
Dieser v  
„Hydro-“  
 $C_5N(CH_3)$   
abspaltur

Wz  
Ver  
dungen :

In  
ein Mole

$C_6H_{10}O_3$   
man erh  
pyridin.  
säureeste

7.  
von 3 M

2 Mol. V  
8.

form en  
9.

entsteht  
2956, 3

aus Pip  
centrirt  
lösung :

10.  
wässrig

sowie at  
11.

colein (s  
keton, C

12.

liefern 1  
pyridin-

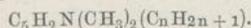
pyridin  
13.

Einwirk  
14.  
hitzen n  
anilin.

d. i. ein zweifach hydrirter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester. Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei „Hydro-“ Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*,  $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$ , aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht.

*Wichtige synthetische Methode* (Hantzsch, A. 215, 1 etc.).

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel



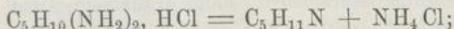
In obiger Reaction kann auch ein Molecül Acetessigester durch ein Molecül Aldehyd ersetzt werden, z. B.:

$C_6H_{10}O_5 + 2CH_3.CHO + NH_3 = C_5H_2(H_2)N(CH_3)_2.C_2O_2R + 3H_2O$ ;  
man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- etc. -dihydropyridin. Ferner lassen sich anstatt Acetessigester andere  $\beta$ -Keton-säureester, sowie  $\beta$ -Diketone verwenden (B. 24, 1662; vgl. ferner 26, 2734).

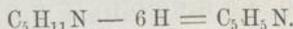
7. 1,5-Diketone liefern mit Hydroxylamin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser Pyridin-, mit Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Dihydropyridinderivate (A. 281, 33).

8. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium,  $C_4H_4NK$ , mit Chloroform entsteht Chlorpyridin,  $C_5H_4NCl$ ; mit Methylenchlorid Pyridin.

9. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin,  $C_5H_{10}(NH_2)_2$ , entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (Ladenburg, B. 18, 2956, 3100):



aus Piperidin resultirt alsdann Pyridin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $300^\circ$  (Königs) oder in Essigsäurelösung mit Silberacetat auf  $180^\circ$ :



10. Salzsaures *Piperidin* entsteht ferner glatt beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von  $\epsilon$ -Chloramylamin (S. 204); Gabriel, B. 25, 421, sowie aus Amidovaleraldehyd (s. d.) durch Zink und Salzsäure.

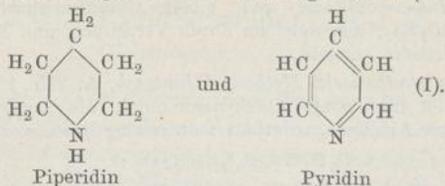
11. Ein *Tetrahydropicolin*, wahrscheinlich identisch mit  $\alpha$ -Pipocolein (s. S. 501), bildet sich beim Behandeln von  $\delta$ -Brombutylmethylketon,  $CH_2Br-(CH_2)_3-CO-CH_3$ , mit Ammoniak (Lipp, A. 289, 173).

12. Die Amide der Citronensäure, z. B. das Monamid,  $C_6H_7O_6(NH_2)$ , liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Citrazinsäure (Dioxy-pyridin- $\gamma$ -carbonsäure, Hofmann); die Acetondicarbonsäure Trioxypyridin (B. 19, 2694).

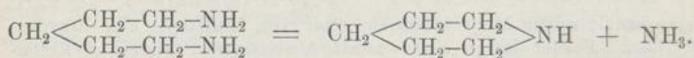
13. Manche Verbindungen der *Pyron*gruppe (S. 502) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über (vgl. A. 285, 35).

14. *Homologe* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf  $300^\circ$  (Ladenburg), wie Toluidin aus Methyl-anilin.

**Constitution.** Die Constitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (Körner 1869):



Diejenige des Piperidins folgt u. a. aus seiner Bildung aus Pentamethyldiamin (s. o. Bildungsweise 9):

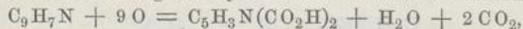


Das Piperidin enthält daher einen sechsgliedrigen Ring von fünf Methylengruppen und einer Imidgruppe, und ist ein vollkommenes Analogon des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Für diese Constitution des Piperidins sprechen ferner seine Synthesen nach (9), sowie seine Abbau- („Aufspaltungs-“) Producte: es liefert 1) beim Behandeln seines Benzoylderivates mit Permanganat *δ*-Aminovaleriansäure (B. 24, 3687) und 2) durch Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd *δ*-Aminovaleraldehyd, dann Glutarsäure und Ammoniak (B. 26, 2991).

Die Constitution des Pyridins folgt:

1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;
2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):

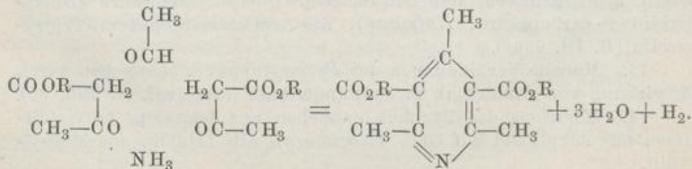


im Verein mit den die Constitution des Chinolins erweisenden Thatsachen (s. S. 506);

3. aus der völligen Uebereinstimmung der beobachteten Isomerieverhältnisse mit der Theorie (s. u.);

4. aus dem beobachteten Uebergang von Aethylpyridin in Aethylbenzol beim Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl (Ann. 247, 14).

Die Bildung des Collidindicarbonsäureesters (S. 494) vollzieht sich hiernach folgendermaassen (B. 18, 1744; vgl. a. B. 28, R. 1002):



Es  
(S. 492  
als eine  
gegen N  
gleichbe  
bezeich

als α-,

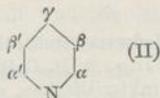
Zu  
sucht m  
linsäure  
nicotinsi  
chend,  
Carboxy  
Chemie

Bi  
sechs is  
Dicarbo  
Sty  
(I) (S. 4  
dung [d  
auf die  
stoffator  
dem Se

Al  
in Betr  
(S. 333)  
und β,  
γ-Kohl  
v. Rich  
nimmt  
an, wie  
Zi  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . .

D  
kohlen  
seiner  
käuflie  
Ber

Es sind je drei isomere Monoderivate des Pyridins bekannt (S. 492). Dies stimmt damit überein, dass man das Pyridin als eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbiderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:



als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Derivate des Pyridins.

Zur Ermittlung des chemischen Orts einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl auszutauschen; erhält man Picolinsäure (s. u.), so steht sie in  $\alpha$ -, erhält man Nicotinsäure oder Isonicotinsäure (s. u.), so steht sie in  $\beta$ - resp.  $\gamma$ -Stellung, dem entsprechend, dass man in diesen Säuren die  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung des Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie 1, 800; 4, 436, 453, 595; B. 17, 1518; 18, 2967; 19, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in sechs isomeren Formen existiren. Thatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt ( $\alpha\alpha'$ -,  $\alpha\beta$ -,  $\alpha\gamma$ -,  $\alpha\beta'$ -,  $\beta\gamma$ - und  $\beta\beta'$ -, s. S. 500).

Specielle Pyridinformel. Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) (S. 496) den Vorzug, dass es nur die Idee der ringförmigen Bindung [der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne auf die Bindungsart der jedesmaligen vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Ausser der Körner'schen Formel wurde auch öfters eine solche in Betracht gezogen, welche ähnlich wie die Dewar'sche Benzolformel (S. 333) neben zwei Doppelbindungen (zwischen den Kohlenstoffen  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie  $\alpha'$  und  $\beta'$ ) eine Parabindung, die den Stickstoff mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff verbindet, aufweist (Riedel, Bernthsen; vgl. Kekulé, in v. Richter's Lehrb. der organ. Chem. 1896, II, 519). Neuerdings nimmt man im Pyridin auch centrale Bindungen (drei Parabindungen) an, wie in der Claus'schen Benzolformel (vgl. S. 332; B. 24, 3151).

Zu beachten ist die Isomerie von Picolin,  $C_6H_7N$ , und Anilin,  $C_6H_5.NH_2$ , die sich bei den Homologen wiederholt.

### Pyridin.

Das Pyridin,  $C_5H_5N$  (Anderson 1851), wird aus dem Steinkohlentheer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch

Bernthsen, organ. Chemie. 6. Aufl.

riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115<sup>o</sup>. Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturierung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heisse alkoholische Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Entstehung von Piperidin (B. 17, 315, Ladenburg, s. S. 501).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über.

Die Ammoniumjodide, z. B.  $C_5H_5N, CH_3J$ , geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen, stechenden Geruch, welcher zum Nachweis von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von Dihyromethylpyridin,  $C_5H_4 \cdot H_2 \cdot N(CH_3)$ , beziehungsweise Dihydroalkylpyridin beruht (Hofmann, B. 14, 1497); bei gleichzeitiger Oxydation entstehen hierbei alkylirte Pyridone (s. u.).

Durch Einwirkung metallischen Natriums wird Pyridin polymerisiert zu Dipyridin,  $C_{10}H_{10}N_2$  (Oel, S.-P. 286 bis 290<sup>o</sup>), unter gleichzeitiger Bildung des dem Diphenyl (S. 445) entsprechenden  $\gamma$ -Dipyridyls,  $C_5H_4N-C_5H_4N$ , =  $C_{10}H_8N_2$  (lange Nadeln, Sm.-P. 114<sup>o</sup>), welche beide durch Oxydation Isonicotinsäure geben. Auch ein isomeres  $m$ -Dipyridyl ist dargestellt; es giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

Das Pyridin ist bromirbar, nicht nitrirbar (wohl gewisse Abkömmlinge); ferner sulfirbar, unter Bildung von  $\beta$ -Pyridinsulfosäure,  $C_5H_4N \cdot (SO_3H)$ , aus welcher man (durch Cyanalkyium)  $\beta$ -Cyanpyridin,  $C_5H_4N \cdot CN$ , und (durch Kalischmelze)  $\beta$ -Oxypyridin darstellen kann.

Die drei Oxypyridine, „Pyridone“,  $C_5H_4N(OH)$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar.  $\alpha$ :- Sm.-P. 107<sup>o</sup>,  $\beta$ :- Sm.-P. 124<sup>o</sup>,  $\gamma$ :- Sm.-P. 148<sup>o</sup>. Sie haben den Charakter von Phenolen und werden durch Eisenchlorid roth resp. gelblich gefärbt. Aehnlich wie beim Phloroglucin ist bei ihnen ausser der tertiären Form noch eine secundäre Form zu berücksichtigen; erstere erinnert an die Lactame, letztere an die Lactime (S. 430). Während freies  $\alpha$ -Oxypyridin ein wirkliches Phenol ist (B. 28, 1624), kommt für das  $\gamma$ -Oxypyridin weniger die „Phenol“-Formel  $C_2H_2 \langle \begin{smallmatrix} C(OH) \\ N \end{smallmatrix} \rangle C_2H_2$ , als die „Pyridon“-

Formel  $C_2H_2 \langle \begin{smallmatrix} C O \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C_2H_2$  in Betracht, welche ein Ketodihydropyridin vorstellt. Man kennt die beiden aus diesen Formen durch Austausch von H (des OH resp. NH) gegen  $CH_3$  hervorgehenden Methylderivate, das Methoxyppyridin und das Methylpyridon (M. f. Ch. 6, 307, 320; B. 24, 3144).

Trioxypyridin,  $C_5H_5NO_3$ . Durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das Glutazin,  $C_5H_6N_2O_2$  (farblose, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen

oder Na  
2694.)

Ar

Z

M

sind al

Die  $\beta$ -

Strychn

beim D

durchd

welche

$\alpha$ -

A

wird d

Pr

ihrer n

stellung

168<sup>o</sup>), w

steht u

propylp

$\alpha$ -

$\alpha$ -Picolin

$C_5H$

Durch

D

und im

thetisch

$\alpha$ - $\alpha'$ -Ve

169 bis

C

Aus Ch

ammon

Das „A

(B. 21,

$\alpha$ -

Vgl. M

S

P

durch

stoffha

oder Nadeln) verwandelt wird. (Constit.: B. 20, 2655; s. a. B. 19, 2694.)

Amidopyridine etc.: B. 27, 1317.

*Homologe des Pyridins* (vergl. Ladenburg, A. 247, 1).

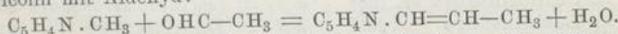
**Methylpyridine**,  $C_5H_4N(CH_3)$ , **Picoline**. Die Picoline sind alle drei im Thieröl und im Steinkohlentheer enthalten. Die  $\beta$ -Verbindung entsteht aus Acroleinammoniak (S. 147); aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk; ferner als Nebenproduct beim Destilliren von salzsaurem Trimethylendiamin. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure geben.

$\alpha$ :- S.-P. 129<sup>o</sup>;  $\beta$ :- S.-P. 142<sup>o</sup>;  $\gamma$ :- S.-P. 142 bis 144<sup>o</sup>.

**Aethylpyridine**,  $C_5H_4N(C_2H_5)$ , sind bekannt; die  $\alpha$ -Verbindung wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148<sup>o</sup>.

**Propyl- und Isopropylpyridine**,  $C_5H_4N(C_3H_7)$ , sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 495, 14. Das **Conyryn**,  $C_8H_{11}N$  (fl., S.-P. 166 bis 168<sup>o</sup>), welches durch Erhitzen von Coniin,  $C_8H_{17}N$ , mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist  $\alpha$ -Normalpropylpyridin.

$\alpha$ -**Allylpyridin**,  $C_5H_4N(C_3H_5)$ , entsteht durch Erhitzen von  $\alpha$ -Picolin mit Aldehyd:



Durch Reduction geht es in (inactives) Coniin über. S.-P. 189 bis 190<sup>o</sup>.

**Dimethylpyridine**,  $C_5H_3N(CH_3)_2$ , **Lutidine**. Im Knochenöl und im Theeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Ueber synthetische Bildung s. S. 495. Das  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin hat den S.-P. 157<sup>o</sup>, die  $\alpha$ - $\alpha'$ -Verbindung den S.-P. 142 bis 143<sup>o</sup>; die  $\beta$ - $\beta'$ -Verbindung den S.-P. 169 bis 170<sup>o</sup>.

**Collidine**,  $C_8H_{11}N$  (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 494) entstehende Collidin ( $\alpha$ - $\alpha'$ - $\gamma$ ) siedet bei 171 bis 172<sup>o</sup>. Das „**Aldehydin**“ (aus Aldehyd, S. 494) ist  $\beta'$ -Aethyl- $\alpha$ -Methylpyridin (B. 21, 294).

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Phenylpyridin**,  $C_5H_4N(C_6H_5)$ , sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. 4, 456, 473.

*Carbonsäuren des Pyridins* (vergl. Weber, A. 241, 1).

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

**Pyridinmonocarbonsäuren**,  $C_5H_4N(CO_2H)$ , entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-

Phenyl- etc. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminirt. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure und sind daher dem Glycocoll vergleichbar; mit Salzsäure etc. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid etc. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Werth sind:

Constitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. 4, 436.

$\alpha$ -Säure = Picolinsäure, Sm.-P. 135<sup>o</sup>, Nadeln;

$\beta$ - " = Nicotinsäure, " 231<sup>o</sup>, " ;

$\gamma$ - " = Isonicotinsäure, " 309<sup>o</sup> (im Rohr), Nadeln.

Alle drei Säuren (wie auch die  $\beta$ - $\gamma$ -Dicarbonsäure) gehen beim Kochen mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in gesättigte, zweibasische Oxyssäuren der Fettreihe über (*Weidel*, M. f. Ch. 11, 501).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, mit Carboxyl in  $\alpha$ -Stellung, geben mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (*Skraup*).

*Pyridindicarbonsäuren*,  $C_5H_3N(CO_2H)_2$ . Schmelzpunkte:

$\alpha$ - $\beta$  = Chinolinsäure ca. 190<sup>o</sup>     $\alpha$ - $\beta'$  = Isocinchomeronsäure 236<sup>o</sup>

$\alpha$ - $\gamma$  = Lutidinsäure 235<sup>o</sup>     $\beta$ - $\beta'$  = Dinicotinsäure 323<sup>o</sup>

$\alpha$ - $\alpha'$  = Dipicolinsäure 226<sup>o</sup>     $\beta$ - $\gamma$  = Cinchomeronsäure 249<sup>o</sup>.

Die Chinolinsäure, das Analogon der Phtalsäure (glänzende, kurze Prismen), entsteht durch Oxydation des Chinolins wie erstere aus Naphtalin; die Cincho- und Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Cinchonin und Chinin. Für die Chinolinsäure folgt aus ihrer obigen Bildungsweise die Constitution  $\alpha$ - $\beta$ .

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*,  $C_5H_2N(CO_2H)_3$ , durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (*Carbocinchomeronsäure*), von Berberin (*Berberonsäure*) etc. erhalten worden.

Die *Pyridinpentacarbonsäure* (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

*Oxyppyridincarbonsäuren* entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 503). So geht die aus Aepfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

$\alpha'$ -Oxy- $\beta$ -nicotinsäure,  $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$ , farblose Krystalle vom Sm.-P. 303<sup>o</sup>. Analog entsteht

$\gamma$ -Oxydipicolinsäure,  $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$ , aus Chelidonsäure (S. 503) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden (vgl. auch die Piperidinsynthese aus Aminovaleraldehyd).

Citrazinsäure, =  $\alpha$ -Dioxy-isonicotinsäure: s. S. 495. Ist auch im Saft schlecht gehaltener Rüben aufgefunden worden.

#### Hydroderivate des Pyridins.

Der Theorie nach können Di-, Tetra- und Hexa-hydropyridine existiren. Letztere nennt man allgemein „Piperidine“, z. B. Pipecoline,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , Lupetidine,  $C_5H_9N(CH_3)_2$ , Copellidine,  $C_5H_8N(CH_3)_3$ ; die Tetra-hydroverbindungen, „Piperidine“.

Dihydromethylpyridin: siehe S. 498.

Dihydrocollidindicarbonsäure: siehe S. 494.

Tetrahydropyridin, Piperidein, Synthese s. B. 25, 2782.

$\alpha$ -Pipecolein,  $C_6H_{11}N$ , entsteht aus Piperidin (B. 20, 1645), sowie synthetisch (? s. S. 495, 11); über optisch active Modif. s. B. 29, 43.

$\alpha$ -Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin, aus  $\alpha$ -Pipecolein durch Formaldehyd erhalten ( $CH_3-NC_5H_7-CH_2-CH_2OH$ ) ist isomer mit Tropin (s. d.) und von diesem ganz verschieden.

Piperidin,  $C_5H_{11}N$  (Werthheim, Rochleder, 1850).

Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure,  $C_{12}H_{10}O_4$  (S. 440), im Pfeffer in Form des Alkaloids Piperin,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , =  $C_5H_{10}N-C_{12}H_9O_3$ , Piperylpiperidin (Prismen, Sm.-P. 129<sup>0</sup>), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

Bildung aus Pyridin und aus Pentamethylendiamin s. S. 498 u. 495.

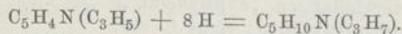
Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106<sup>0</sup>), von eigenthümlichem, pfefferartigem Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet krystallisirte Salze. Sein Imidwasserstoff ist ersetzbar gegen Alkyl und Säureradicale. Beim Ueberleiten der mit Alkohol gemischten Dämpfe über Zinkstaub entstehen homologe (äthylirte) Piperidine.

Uebergang durch  $H_2O_2$  in Aminvaleraldehyd und Rückbildung daraus s. S. 229.

Als secundäre Base liefert Piperidin durch Methylierung zunächst das tertiäre n-Methylpiperidin,  $C_5H_{10}N(CH_3)$ , welches sich wieder mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid vereinigt. Das zugehörige Oxyhydrat zerfällt bei der Destillation nicht rückwärts, sondern unter Sprengung des Ringes, indem sog. „Dimethylpiperidin“,  $CH_2=CH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ , entsteht (A. 279, 344; vgl. aber A. 279, 344). Wird dieses letztere abermals mit Jodmethyl behandelt, so resultirt ein Ammoniumjodid, welches beim Destilliren den Stickstoff als Trimethylamin abspaltet und den Kohlenwasserstoff Piperylen,  $C_6H_8$  (S. 65) liefert. Hofmann, B. 14, 660; ferner B. 16, 2058; A. 264, 310.

**Coniin**, rechtsdrehendes  $\alpha$ -Normalpropylpiperidin,  $C_8H_{17}N$ ,  $=C_5H_{10}N(C_3H_7)$ , ist das giftige Princip des Schierlings (*Conium maculatum*). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P. 168°, in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reducirt in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydirt zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher  $\alpha$ -Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus  $\alpha$ -Allylpyridin (S. 499) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. 19, 2578):



Hierbei entsteht zunächst optisch-inactives  $\alpha$ -Normalpropylpiperidin, welches sich durch Krystallisation des weinsauren Salzes in Coniin (Rechtsconiin) und ein diesem höchst ähnliches Linksconiin spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zu einander und zur inactiven Modification ist dieselbe wie zwischen d- und l-Weinsäure und Traubensäure (s. B. 19, 2578; 27, 3062). Bei anderen  $\alpha$ -Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. 247, 64, 80 ff.).

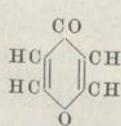
Coniin verhält sich bei durchgreifender Behandlung mit Jodmethyl ähnlich wie Piperidin (s. o.); Endproduct ist Conylen,  $C_8H_{14}$  (S. 65).

**Nicotin**,  $C_{10}H_{14}N_2$ ,  $=C_{10}H_8(H_5)N_2$ , ist der giftige Bestandtheil des Tabaks und der Tabakspflanze. Oelige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, starke, zweiwerthige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillirbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. etwa 250°.

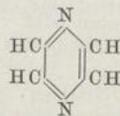
Giebt durch Permanganat Nicotinsäure, ist daher ein  $\beta$ -Pyridinderivat. Früher als Hexahydrodipyridyl betrachtet, scheint es nach *Pinner* (B. 26, 292; 27, 1053) ein Pyridyl-n-Methylpyrrolidin,  $C_5H_4N.C_4H_7(NCH_3)$ , zu sein, wobei das Methylpyrrolidin mit dem  $\beta$ -Kohlenstoff des Pyridins verknüpft ist.

Ueber *Tropin* und *Ecgonin*, zwei complicirtere Pyridinabkömmlinge s. Atropingruppe.

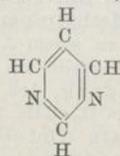
#### Anhang: Pyron; Pyrazin; Pyrimidin; Morpholin etc.



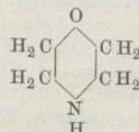
Pyron



Pyrazin



Pyrimidin



Morpholin.

1. **Pyron**, *Pyrokoman*,  $C_5H_4O_2$ , eine neutrale Verbindung vom Sm.-P. 32° und S.-P. ca. 212°, und das stellungsisomere **Cumalin**,

$\alpha$ -Pyron  
zu betr

Ko

säure,

Pyrom

sich im

säure u

halten t

Die Cu

bindung

gegen S

2384). -

262, 89

2.

118°, be

substanz

welches

des Am

Di

steht „

Harnsä

wendet.

3.

wie Py

hell, ve

4.

substanz

merisat

welche

ferner

262; P

E

metrisch

5.

$C_3N_3$ .

bei Ge

Cyanve

6.

Methy

oxäthy

darauf

Wasser

und ch

ziehung

$\alpha$ -*Pyron*,  $C_5H_4O_2$  (CO und O im Ringe benachbart, auch als  $\delta$ -Lacton zu betrachten), sind die Muttersubstanzen folgender Verbindungen:

**Komansäure** und **Cumalinsäure**,  $C_5H_3O_2(CO_2H)$ , **Chelidonsäure**,  $C_5H_2O_2(CO_2H)_2$ , **Mekonsäure**,  $C_5H_2O_2(OH)(CO_2H)_2$ , der **Pyromekonsäure**,  $C_5H_3O_2(OH)$  u. a. S. Die **Chelidonsäure** findet sich im Schöllkraut und ist durch Kohlensäureabspaltung in Komansäure und Pyron überführbar. Die **Mekonsäure** ist im Opium enthalten und geht durch Kohlensäureabspaltung in Pyromekonsäure über. Die **Cumalinsäure** entsteht aus Aepfelsäure nach S. 249. Diese Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Ammoniak ein Sauerstoffatom gegen Stickstoff aus unter Bildung von Pyridinderivaten (s. z. B. B. 17, 2384). — Synthesen z. B. B. 20, 154; 24, 111, Ref. 575; A. 257, 253; 262, 89; 273, 164.

2. **Pyrazin**, *Aldin*,  $C_4H_4N_2$ , farblose Prismen, Sm.-P. 47°, S.-P. 118°, besitzt basischen Charakter (J. pr. Ch. 51, 449) und ist die Muttersubstanz der *Ketine*, z. B. **Ketin**, = *Dimethylpyrazin*,  $C_4H_2(CH_3)_2N_2$ , welches durch Reduktion des Isonitrosoacetons resp. durch Condensation des Aminoacetons erhalten wird (S. 153; B. 19, 2524; 21, 19).

Durch Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen an Pyrazin entsteht „**Piperazin**“, identisch mit Diäthylendiamin (S. 204) und seiner Harnsäure-lösenden Wirkung wegen bei Gicht- und Steinleiden verwendet.

3. **Pyridazin**, *o*-**Pyrazin**,  $C_4H_4N_2$ , besitzt ähnliche Constitution wie Pyrazin, aber die Stickstoffatome in Orthostellung; flüssig, wasserhell, von schwachem Pyridingeruch; S.-P. 208° (B. 28, 454).

4. **Pyrimidin**, *Miazin*. Von dieser (unbekannten) Stammsubstanz leiten sich ab die sog. **Kyanmethine**, welche durch Polymerisation der Nitrile entstehen, und eine Reihe von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidine sich bilden; ferner das Alloxan (S. 291). Vergl. *E. v. Meyer*, J. pr. Ch. 39, 188, 262; *Pinner*, B. 18, 759, 2845; 23, 3820; 26, 2122.

Ein ähnlicher Sechsring wie den Pyrimidinen, aber mit drei symmetrisch vertheilten Stickstoffatomen, scheint gewissen

5. **Tricyaniden** zu Grunde zu liegen, z. B. dem *Kyaphenin*,  $C_3N_3 \cdot (C_6H_5)_3$ , welches aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Salmiak bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht (B. 25, 2263; vgl. a. Cyanverbindungen).

6. **Morpholin**,  $C_4H_9NO$ . Ein Methylderivat dieser Base, das **Methylmorpholin**,  $(CH_3)N \begin{matrix} < CH_2-CH_2 \\ < CH_2-CH_2 > O \end{matrix}$ , entsteht aus dem *Di-oxäthyl-amin*,  $NH \begin{matrix} < CH_2-CH_2 \cdot OH \\ < CH_2-CH_2 \cdot OH \end{matrix}$  (S. 204), durch Methylierung, und darauf folgendes Erhitzen mit Salzsäure und dann Alkali (indirecte Wasserentziehung). Flüssige Base vom S.-P. 117°, die physicalisch und chemisch an Methylpiperidin erinnert (*Knorr*, B. 22, 2081). Beziehung zu Morphin: s. d. und B. 27, 1144.

## XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe; Azine.

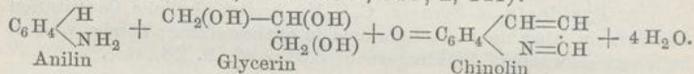
A. Chinolingroupe,  $C_nH_{2n-11}N$ .

Die Chinolingroupe umfasst das Chinolin, seine Substitutionsproducte, Homologen, Carbonsäuren etc., welche alle in ihrem Verhalten an die bezüglichen Verbindungen der Pyridingruppe erinnern. Vergl. die Uebersicht S. 493.

Das Chinolin verhält sich zum Pyridin wie das Naphtalin zum Benzol (s. u. Constitution).

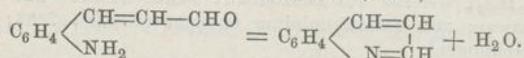
**Bildung.** 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen (daher im Steinkohlen- und Braunkohlentheer), und aus Alkaloiden nach S. 494. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 508).

2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*, B. 14, 1002; M. f. Ch. I, 316; 2, 141):

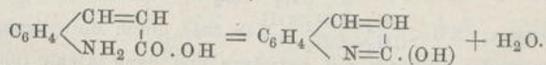


Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel und kann z. B. durch Arsensäure ersetzt werden. Als Zwischenproduct bei der Reaction ist Acrolein anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acrolein-anilin,  $C_6H_5 \cdot N=CH-CH=CH_2$ , zusammentritt. Die Homologen und Analoge des Anilins liefern bei entsprechender Reaction Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die complicirteren Naphtochinoline (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimmtsäure durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Dreusen*, B. 16, 2207):



In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimmtsäure das Carbo-styryl, =  $\alpha$ -Oxychinolin (*Baeyer*):

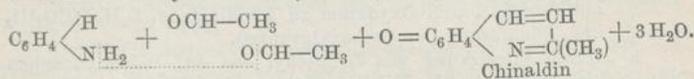


Historisch wichtig ist eine z. Th. analoge Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyryl (S. 431) durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid und Reduction des gebildeten Dichlorchinolins,  $C_9H_5NCl_2$ , mittelst Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. 12, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) (Doebner und v. Miller):

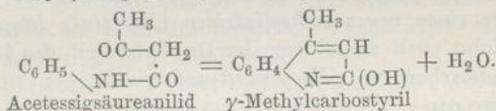


Zwischenproduct ist hierbei das aus Aldehyd und Anilin zuerst entstehende Aethylidenanilin (s. B. 24, 1720; 25, 2072):

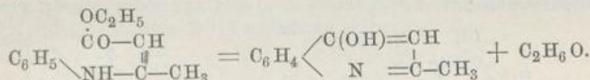


Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaction gebracht werden (B. 18, 3361); auch Ketone reagiren (s. z. B. B. 19, 1394).

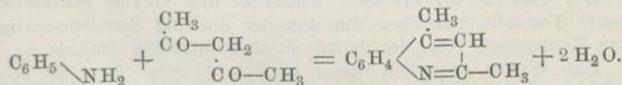
5. Anilin und Acetessigsäure vereinigen sich (über 110°) zu Acetessigsäureanilid,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus welchem durch Wasserabspaltung  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -oxychinolin („Methylcarbostyryl“ oder „ $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -lepidin“) entsteht (Knorr, A. 236, 75):



Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter 100°) in der Art erfolgen, dass  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht, welcher durch Erhitzen  $\gamma$ -Oxychinaldin liefert (Conrad-Limpach, B. 20, 944):

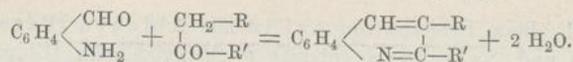


Analog dem Acetessigester condensiren sich mit Anilin auch  $\beta$ -Diketone oder  $\beta$ -Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich condensirt  $\beta$ -Diketone oder  $\beta$ -Ketoaldehyde bilden (S. 230; C. Beyer, B. 20, 1767). Mit Acetylaceton entsteht z. B.  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin:



Diese Reactionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Aminobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge zu condensiren unter Bildung von Chinolinderivaten (Friedländer, B. 15, 2574; 16, 1833, 25, 1752):



Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone etc. und andererseits Anthranilsäure reagieren in diesem Sinne.

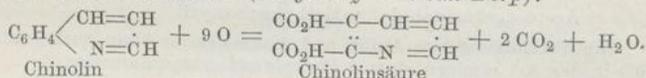
7. Chinolin entsteht beim Ueberleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure,  $C_9H_5N(CO_2H)_2$  (S. 510), und Eliminirung der Carboxylgruppen.

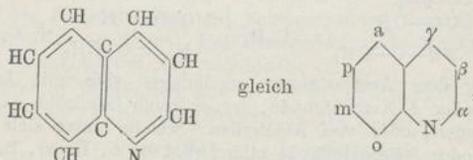
9. Durch Einwirkung von Jodmethyl etc. auf Indole entstehen Dihydrochinolinderivate (*E. Fischer u. Steche*, A. 242, 348), die umgekehrt wieder in Indole und Jodmethyl spaltbar sind.

10. Weitere Synthesen: B. 18, 1460, 2632, 2975; 27, R. 628.

**Constitution.** Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, dass das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des Benzols ist und seinen Stickstoff direct an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, dass die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen (Pyridin-) Ring bilden*. Letzteres folgt auch zumal aus der Oxydirbarkeit des Chinolins zu Pyridindicarbonsäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*):



Man hat daher folgende Constitutionsformel resp. folgendes Bildungsschema:



von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speciellen Vorstellungen über die Art der Bindung der jedesmaligen vierten Kohlenstoff- resp. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der *Claus'schen* Benzolformel entsprechende Art der Bindung an (S. 332, vgl. a. S. 497).

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig analog constituirt und aus diesem durch Austausch von CH gegen N, oder durch „*Condensation*“ eines Pyridin- und eines Benzolkerns entstanden zu denken.

Bei kern me das Beis zu Pyrid indess d

C<sub>6</sub>  
Ox  
B. 23, 2  
De  
Benzolke  
in Tetral  
Chinolin  
Ma

vom Sti  
atome

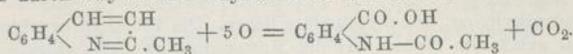
erstere  
B. 17, 9  
symmet  
Monode

Chinolin  
Di  
des dure  
carbonsä  
gebunde  
[Carbox  
b) aus d  
nach de  
chinolin

während  
methylc

CH  
im Stuf  
keit vo  
S.-P. 23  
chrom  
Mittel.

Bei der Oxydation der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig wie der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 500) zerstört wird.  $\alpha$ -Methylchinolin giebt indess durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:

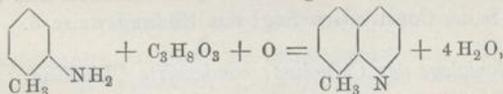


Oxydationsgesetzmässigkeiten bei Chinolinderivaten: *W. v. Müller*, B. 23, 2252; 24, 1900.

Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter hydrirbar wie der Benzolkern; das Chinolin wird leicht, z. B. durch Zinn- und Salzsäure, in Tetrahydrochinolin verwandelt, aber schwer weiter reducirt, bis zum Chinolindekahydrür.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, mit  $\alpha$ ,  $\beta$ , und  $\gamma$ , die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns mit o, m, p und a (Ana); oder auch erstere mit Py-1, -2, -3, letztere als B-1, -2, -3, -4 (*Baeyer*, B. 17, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je sieben *Monoderivate* des Chinolins möglich. Thatsächlich sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergibt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Products (z. B. giebt eine B-Chinolin-carbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridindicarbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridintricarbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup'schen* Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muss z. B. eine B-1-Verbindung sein:



während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin“) liefern muss.

### Chinolin.

**Chinolin**, *Leukolin*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von *Idria*. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. S.-P. 236°. Einwerthige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$  (gelbrothe Nadeln). Antifebriles Mittel.

Ueber quaternäre Chinolinammoniumbasen s. *Roser*, A. 282, 373. Nascirender Wasserstoff führt das Chinolin in **Dihydrochinolin**,  $C_9H_9N$  (Sm.-P. 161<sup>0</sup>), dann **Tetrahydrochinolin**,  $C_9H_{11}N$ ,  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ NH-CH_2 \end{cases}$  (fl., S.-P. 245<sup>0</sup>), über. Dieselben liefern Nitrosamine und sind alkylierbar, daher secundäre Basen. Die Tetrahydroverbindung zeigt in stärkerem Maasse als die Muttersubstanz fieberwidrige Wirkungen, besonders in Form ihres Methylderivates (**Kairolin**, B. 16, 739).

**Dekahydrochinolin**,  $C_9H_7N \cdot H_{10}$ , entsteht bei stärkerer Hydrirung des Chinolins. Krystalle, Sm.-P. 48<sup>0</sup>, S.-P. 204<sup>0</sup>, von betäubendem Coniingeruch. B. 27, 1458.

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht ein **Dichinolylin**,  $C_9H_6N-C_9H_6N$ , analog dem Diphenyl oder Dipyridyl (Blättchen oder Nadeln). Ferner vermag das Chinolin durch Polymerisation **Dichinolin**,  $(C_9H_7N)_2$  (gelbe Nadeln), zu liefern.

Halogenderivate des Chinolins sind nach der *Skraup'schen* Reaction etc. dargestellt, desgleichen Nitrochinoline; durch Reduction entstehen aus ihnen *Amidochinoline*,  $C_9H_6N(NH_2)$ . Die Chinolinsulfosäuren geben beim Erhitzen mit Cyankalium *Cyanchinoline*.

**Oxychinoline** entstehen beim Schmelzen von Chinolinsulfosäuren mit Kali, ferner aus den Amidophenolen nach der *Skraup'schen* Reaction; sie enthalten in letzterem Falle das Hydroxyl im Benzolkern.

**p-Methoxychinolin**, *Chinanisol*,  $C_9H_6N(O \cdot CH_3)$ , ist das Anisol der Chinolinreihe, und dem Chinolin sehr ähnlich. Bildung aus Chinin: S. 504; entsteht aus p-Anisidin nach *Skraup*. Seine Tetrahydroverbindung, **Thallin**,  $C_9H_{10}N(O \cdot CH_3)$ , ist ein Antipyreticum; desgl. das **Analgen** (o-Aethoxy-a-benzoylamido-chinolin).

**Carbostyryl**,  $\alpha$ -*Oxychinolin*,  $C_6H_4(C_3H_2N \cdot OH)$  (s. S. 504 Bildungsweise 3). Weisse Nadeln, welche in Alkali löslich sind und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Sm.-P. 198<sup>0</sup> bis 199<sup>0</sup>. Seine Constitution folgt aus Bildungsweise 3.

#### *Homologe des Chinolins; condensirte Chinoline.*

**Chinaldin**,  $\alpha$ -*Methylchinolin*,  $C_{10}H_9N$ . Im Steinkohlentheer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246<sup>0</sup>, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat giebt (s. S. 507).

Der Wasserstoff der Methylgruppe ist leicht beweglich; mit Phtalsäureanhydrid reagirt Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: des **Chinolingelbs**,  $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$  (B. 16, 2602). Bei Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylierung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine**, übergeführt.

$\gamma$ -**Lepidin**,  $\gamma$ -*Methylchinolin*, Cinholepidin,  $C_9H_6N(CH_3)$ , und **p-Methoxyepidin**,  $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$ , sind Spaltungsproducte des Cinchonins bezw. Chinins.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Theer wie aus dem Thieröl isolirten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin** (Iridolin),  $C_{10}H_9N$ , **Cryptidin**,  $C_{11}H_{11}N$ , etc. bezeichnet worden. Derivate des

$\gamma$ - oder Py-3-Phenylchinolin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5) = CH \\ \diagdown N = \dot{C}H \end{matrix}$ , wurden als Abbauprodukte von Chinaalkaloiden und auch synthetisch erhalten. B. 27, 907; 3035.

**Flavanilin**,  $C_{16}H_{14}N_2$ , ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein  $\alpha$ -Amido-phenyl- $\gamma$ -Methylchinolin (B. 15, 1500).

**Naphtochinoline**,  $C_{13}H_9N$ . Unterwirft man die beiden Naphtylamine der *Skraup'schen* Reaction, so erhält man die Naphtochinoline, feste Basen, welche sich vom Phenanthren durch Austausch von OH gegen N ableiten. Dieselben sind isomer mit Acridin (S. 510).

**Anthrachinolin**,  $C_{17}H_{13}N$ , entsteht analog aus Anthramin (S. 479). Farblose Blättchen. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau,  $C_{17}H_9NO_4$  (S. 481).

#### Chinolincarbonsäuren.

Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.

Die **Cinchoninsäure**,  $C_9H_6N(CO_2H)$ , welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254°), ist die  $\gamma$ -Chinolincarbonsäure. Von ihr leitet sich die

**Chininsäure**,  $C_9H_5N(O\overset{\gamma}{C}H_3).CO_2H$ , ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280°).

Die  $\alpha$ - $\beta$ -Chinolindicarbonsäure, **Acridinsäure**, entsteht durch Oxydation des Acridins.

#### Dem Chinolin verwandte Basen.

**Isochinolin**,  $C_9H_7N$ , ist neben Chinolin im Steinkohlentheer aufgefunden und synthetisch u. a. aus Benzylaminoaldehyd,  $C_6H_5-CH_2-NH-CHO$  (B. 26, 764), dargestellt worden. Fest; Sm.-P. 23°, S.-P. etwa 240°. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure ( $\beta$ - $\gamma$ -Py-dicarbonsäure), andererseits Phtalsäure

liefert, so besitzt es die Constitution: . Seine Synthese

aus  $\beta$ -Naphtochinon (B. 25, 1138, 1493; 27, 198) ist besonders interessant, da sie die nahen Beziehungen zwischen den verschiedenen Ringssystemen beweist. S. ferner B. 19, 2354; 21, 2299; 25, 733; 27, 1954.

Complicirtere Derivate des Isochinolins sind **Narcotin** (S. 518) und **Hydrastin**,  $C_{21}H_{21}NO_6$ , ein in den Wurzeln von *Hydrastis canadensis* vorkommendes Alkaloid, von mutterkornartiger Wirkung, dessen

oxydatives Abbauprodukt, **Hydrastinin**,  $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$ , in Form seiner Hydroverbindung auch synthetisch erhalten wurde (A. 286, 1; 249, 172 etc.).

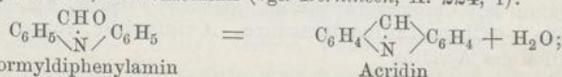
Mit dem Chinolin *verwandte* Basen, welche wiederum N statt CH, also zwei Atome Stickstoff enthalten und der Formel  $C_6H_4(C_2H_2N_2)$  entsprechen, resp. Derivate derselben, sind bekannt, so *Cinnolin*-, *Chinazolin*-, *Chinoxalin*- und *Phthalazin*abkömmlinge (B. 16, 677; 17, 318, 724; 19, 1604; 20, R. 255, 630; 21, R. 571; 22, 2683; 26, 521).

**Chinoxalin**, *Chinazin*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\dot{\text{C}}\text{H} \end{matrix}$ , entsteht aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Glyoxal. In ähnlicher Weise treten o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen, Ketonsäuren etc. zusammen, falls dieselben zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten (s. B. 25, 604, 2416; 24, 1870; ferner bei Phenazin, S. 512). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

#### B. Acridingruppe, $C_nH_{2n} - 17N$ .

**Acridin**,  $C_{13}H_9N$  (*Gräbe* und *Caro*), eine in farblosen Nadeln krystallisierende und sublimierende, tertiäre Base, Sm.-P. 110°, ist im Rohanthracen des Steinkohlentheers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden und durch eine intensiv reizende Wirkung auf Epidermis und Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluorescenz seiner verdünnten Salzlösungen charakterisirt.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure (oder Chloroform), ferner von Formyldiphenylamin,  $(C_6H_5)_2N \cdot CHO$ , mit Chlorzink (vgl. *Bernthsen*, A. 224, 1):



Formyldiphenylamin

Acridin

ferner durch Erhitzen von o-Amidodiphenylmethan mit Bleioxyd (B. 26, 3086), und pyrogen aus o-Tolylanilin (B. 25, 1733). Durch Oxydation liefert es  $\alpha$ - $\beta$ -Chinolindicarbonsäure, erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe CH durch N ersetzt ist.

**Hydroacridin**,  $C_{13}H_{11}N$ , analog Dihydroanthracen, aus Acridin durch Reduction entstehend und leicht wieder zu Acridin oxydirbar, weisse Nadeln, hat keine basischen Eigenschaften.

**Acridon**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{matrix} \rangle C_6H_4$ , das dem Hydroacridin entsprechende Keton, ist synthetisch dargestellt (A. 276, 35; B. 27, 3483 etc.). Gelbe Nadeln: die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

**Methyl-, Butyl-, Phenylacridin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(R)} \\ \text{N} \end{matrix} \rangle C_6H_4$ , **Acridin-carbonsäure**, **Naphtaacridine** (Acridine, welche  $C_{10}H_6$  statt  $C_6H_4$  enthalten), etc. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

**Diamidodimethylacridin**, **Acridingelb**,  $C_{13}H_5(C_2H_5)_2N(NH_2)_2$ , ein gelber, basischer Farbstoff, entsteht durch Condensation von Form-

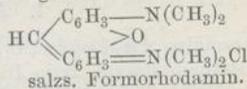
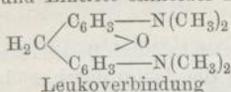
aldehyd mit m-Toluyldiamin, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation der gebildeten Leukobase.

**Chrysanilin**, *Phosphin*, ein schöner, gelber Farbstoff, ist *Di-amidophenylacridin*,  $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$ , da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

*Acridin* ist daher wie *Anthracen* ein *Chromogen* (S. 32).

#### Anhang: Diphenylenmethanoxydgruppe.

Dem Hydroacridin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle C H_2 \\ N H \rangle \end{matrix} C_6H_4$ , entspricht in der Zusammensetzung die sauerstoffhaltige Verbindung **Diphenylenmethanoxyd**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle C H_2 \\ O \rangle \end{matrix} C_6H_4$ , welche synthetisch, ferner aus Euxanthon durch Destilliren über Zinkstaub darstellbar ist (Blättchen, Smi.-P. 98,5<sup>0</sup>). Dieselbe ist einerseits die Muttersubstanz des Xanthons (S. 452) und des davon sich ableitenden Euxanthon, andererseits der Rhodamine und Fluoresceine. Sein **Tetramethyldiamidoderivat** entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan und darauf folgende intramoleculare Wasserabspaltung (Ringbildung) und ist die Leukoverbindung des **Formorhodamins**, *Pyronins*,  $C_{17}H_{19}N_2OCl$ , in das es durch Oxydation und Eintritt chinoider Bindung übergeht:



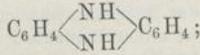
Von diesem Farbstoff leiten sich weiter Benzo-, Succino- und Phthalorhodamine (S. 464) ab. Auch das S. 463 besprochene Fluoran und somit dessen Derivate: Fluorescein etc. gehören hierhin.

#### C. Azine, Oxazine und Thiazine.

Im Anthracen bzw. Hydroanthracen sind zwei Benzolreste durch zwei (CH)- bzw. (CH<sub>2</sub>)-gruppen, im Acridin analog durch eine (CH)-gruppe und ein Stickstoffatom, bzw. im Hydroacridin durch eine (CH<sub>2</sub>)- und eine (NH)-gruppe, stets in Ortho-stellung zu einander, verbunden. Eine solche Verknüpfung zweier Benzolreste kann nun auch durch zwei orthoständige Stickstoffatome bzw. Imidgruppen:

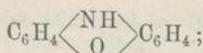


(I) Phenazin

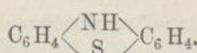


(II) Hydrophenazin

ferner durch eine Imidgruppe und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bewirkt werden:

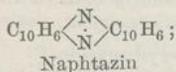


(III) Phenoxazin

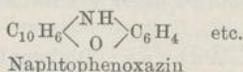


(IV) Phenthiazin (Thiodiphenylamin).

In diesen Verbindungen können dann die Benzolreste wieder durch Naphtalinreste ersetzt werden unter Bildung von z. B.:



Naphtazin



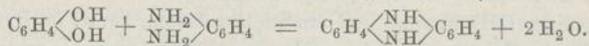
Naphtophenoxazin

Die Verbindungen II bis IV vom Typus des Hydroanthracens gehen durch Eintritt von zum Stickstoff para-ständigen Amido- (Alkylamido-) oder (bezw. und) Hydroxyl-gruppen in die Leukoverbindungen von Farbstoffen über. Die Farbstoffe selbst entstehen daraus dann durch Oxydation ( $-\text{H}_2$ ), so dass die von (II) abgeleiteten Farbstoffe auch als Amido-(Oxy-)Phenazine erscheinen. Es leiten sich so ab vom Phenazin bzw. Hydrophenazin die (monoamidirten) Eurhodine und (diamidirten) Tolulylenrothfarbstoffe, ferner die Safranine und Induline; vom Naphtophenoxazin das Nilblau, vom Phenthiazin die Thioninfarbstoffe.

### 1. Azine.

**Phenazin**, *Azophenylen*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Lange, hellgelbe Nadeln, Sm.-P.  $171^\circ$ , von grosser Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduction mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , leicht oxydirbare Blättchen, synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhältlich (B. 19, 2206):



Gemäss der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  kann das Phenazin auch als Derivat des (unbekannten) Ortho-Benzochinons,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , aufgefasst werden, in welchem die beiden Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome des Ringes gebunden sind (vgl. Chinon, S. 405). Phenazin steht auch in naher Beziehung zu Chinoxalin (S. 510).

**Naphtophenazin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die von Phenyl- $\beta$ -naphtylamin derivirenden Azofarbstoffe (B. 20, 571). Citronengelbe Krystalle, sublimirbar.

**Naphtotolazin**,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ , ist sehr ähnlich.

Isomere Naphtazine,  $C_{20}H_{12}N_2$ : vgl. A. 237, 327; 272, 307; B. 26, 183.

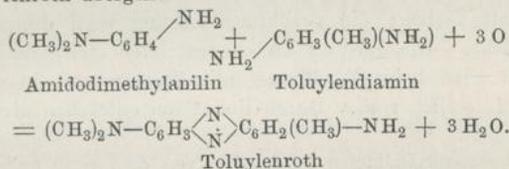
**Eurhodin**, Amidonaphtotolazin,  $H_2N \cdot C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$ , wird durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtylamin mit o-Amidoazotoluol in Phenollösung gewonnen. Goldglänzende Krystalle, in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz, in verdünnter Salzsäure roth löslich (B. 19, 441; 21, 2418; 24, 1337). Beim Erhitzen mit Säure entsteht das basische und zugleich phenolartige

**Eurhodol**,  $HO \cdot C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$  (gelbe Krystalle). Vgl. hierzu u. a. B. 24, 1337.

**Phenyleurhodin**,  $C_6H_5 \cdot NH - C_{10}H_5 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$ , entsteht durch Erhitzen des Eurhodins mit Anilin und salzsaurem Anilin.

**o-Diamidophenazin**,  $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$ , entsteht als salzsaures Salz (rothe Nadeln) durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. 22, 355; ein heteronucleales Isomeres analog dem Toluylenroth (s. u.) aus Meta- plus Para-phenylendiamin (B. 23, 1852).

**Toluylenroth**,  $C_{16}H_{16}N_4$  (Witt), Neutralroth. Durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Indamin (s. S. 408), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenroth übergeht:



Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenroth [welches  $NH_2$  statt  $N(CH_3)_2$  enthält] giebt durch Diazotirung **Methylphenazin**,  $C_6H_4 \langle N_2 \rangle C_6H_3(CH_3)$ .

Ueber **Tri- und Tetramidophenazin** vgl. B. 22, 3039.

#### *Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine, Induline.*

**$\beta$ -Methyleurhodin**,  $HN = C_{10}H_5 \langle N(CH_3) \rangle C_6H_3(CH_3)$ , ein „am Azinstickstoff alkylirt“ Eurhodin, entsteht durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtylamin (in Phenollösung) mit Azofarbstoffen der Formel  $R - N = N - C_6H_3(CH_3) - NH \cdot CH_3$  (aus Methyl-p-toluidin). Das salzsaure Salz färbt tannirte Baumwolle schön gelbroth. Ihm analog zusammengesetzt ist das

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -methyleurhodin**,  $C_6H_5 \cdot N = C_{10}H_5 \langle N(CH_3) \rangle C_6H_3(CH_3)$ , welches durch Behandlung von Phenyleurhodin (s. o.) mit Jodmethyl resultirt und roth färbende Sulfosäuren liefert.



**Tolusafranin**,  $C_{21}H_{21}N_4Cl$ , analog aus  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  1,2,4 und 2 Mol.  $C_6H_4(CH_3)NH_2$  zu erhalten. Siehe B. 16, 472 etc.

Durch Diazotiren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol in ätzalkalischer Lösung entstehen aus den Safraninen die **Safranin-azo-Naphthole**, z. B.  $C_{20}H_{16}N_3 \cdot N=N-C_{10}H_6 \cdot OH$ , die sich mit 1 Mol. Salzsäure zu löslichen Salzen, blauen werthvollen Farbstoffen, „**Indoinblau**“, vereinigen.

**Aposafranin**,  $C_{18}H_{14}N_3Cl$ , entsteht aus Phenosafranin durch Austausch von  $NH_2$  gegen H nach Griess. Rother Farbstoff. Wird durch heisse, verdünnte Natronlauge in

**Benzolindon**,  $C_{18}H_{12}N_2O$ , *Aposafranon*, übergeführt (metallglänzende Blättchen); dies durch Erhitzen mit Zinkstaub in Phenazin, mit Anilin in Benzolindulin (s. u.).

**Mauveïn**, Phenylsafranin,  $C_{21}H_{20}(C_6H_5)_4N_4Cl$ , ist der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (rohes Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt).

**Magdalaroth**,  $C_{30}H_{21}N_4Cl$ , ist ein Safranin der Naphtalinreihe.

**Indazin**,  $(CH_3)_2N-C_6H_3 \begin{matrix} N \\ \diagup \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \diagdown C_6H_3 = NC_6H_5$ , durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin dargestellt, ist ein blauer basischer Farbstoff (A. 262, 263).

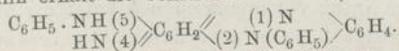
Die **Induline** und **Nigrosine** sind violettrothe bis blaue und schwarze Farbstoffe, welche u. a. durch Erhitzen von Amidoazobenzol oder Azobenzol mit salzsauren Anilinen („**Indulinschmelze**“) entstehen und theils in spritlöslicher Form, theils als wasserlösliche Sulfosäuren zur Verwendung gelangen.

Als Zwischenproducte treten bei ihrer Darstellung Parachinonanilide auf, z. B. **Azophenin**, Dianilidochinondianil (S. 410, B. 21, 676; *Witt*, B. 20, 2659), indem die Azoverbindungen durch Reduction Paradiamine bilden und zugleich oxydirend wirken (*O. Fischer, Hepp*, B. 25, 2731; vgl. a. S. 383).

**Benzolindulin**,  $C_{24}H_{18}N_4$ , *Anilinoaposafranin*, ist das einfachste Indulin. Sm.-P. 125°. Entsteht in der — bei möglichst niedriger Temperatur geleiteten — „**Indulinschmelze**“ (s. o.) in kleinerer Menge, ferner aus Aposafranin durch Erhitzen mit Anilin. Bildet rothviolette, wasserlösliche Salze.

Von ihm leiten sich durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Amidophenylgruppen die complicirteren und blauerer Induline, **Phenylindulin**,  $C_{30}H_{22}N_4$ , **Amidophenylindulin**,  $C_{30}H_{23}N_5$ , **Spritindulin**,  $C_{36}H_{27}N_5$  (?) etc., ab, deren Sulfosäuren u. a. die „**Echtblau**“ des Handels bilden.

Durch Erhitzen von Benzolindulin mit alkoholischer Barytlösung entsteht Benzolindon (s. o.). Die Induline sind daher Phenazinderivate; das Benzolindulin erhält die Constitutionsformel (*Kehrmann*):



Vgl. B. 26, 1655; A. 272, 306; B. 28, 1709, 2283 etc.

516 XXXV. Alkaloide complicirterer Constitution.

**Anilinschwarz**, ( $C_{30}H_{27}N_5$ ?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird direct auf der Faser erzeugt; für sich dargestellt ist es ein dunkles, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

2. Oxazine.

**Phenoxazin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_4$ , entsteht durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol. Blättchen, sublimirbar.

**Nilblau**,  $HN=C_{10}H_5 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} C_6H_3-N(C_2H_5)_2$ , HCl, dessen Leukobase ein diäthylirtes Diamidonaphtphenoxazin ist, entsteht durch Ueberführung von Diäthyl-m-amidophenol in seine Nitroverbindung und Erhitzen derselben mit  $\alpha$ -Naphthylamin. Prächtig grünblauer, basischer Farbstoff.

**Gallocyanin**,  $C_{15}H_{13}N_2O_6Cl$ , ein wie Alizarin beizenfärbender, blauvioletter Farbstoff, wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure gewonnen.

3. Thiazine (Thioninfarbstoffe).

**Phenthiazin**,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{matrix} C_6H_4$ , **Thiodiphenylamin**. Vgl. S. 370. Giebt durch Nitriren und Reduciren

**Diamidothiodiphenylamin**, **Leukothionin**,  $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$ , die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren

**Thionin**,  $C_{12}H_9N_3S$ , dessen salzsaures Salz das **Lauth'sche Violett** bildet.

**Methylenblau** (*Caro* 1876),  $N \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3-N(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \text{C}_6\text{H}_3=N(\text{CH}_3)_2 \end{matrix} Cl$ , gleich

$C_{16}H_{18}N_3S Cl$ , ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller, blauer Farbstoff, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff, ferner aus letzterer Base durch Oxydation bei Gegenwart von unterschwefliger Säure zu

**Amidodimethylanilinthiosulfonsäure**,

$C_6H_3(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$ , Paarung derselben durch Oxydation mit Dimethylanilin zum entsprechenden Indamin und Kochen des letzteren mit Chlorzink. Vgl. *Bernthsen*, A. 230, 73; 251, 1.

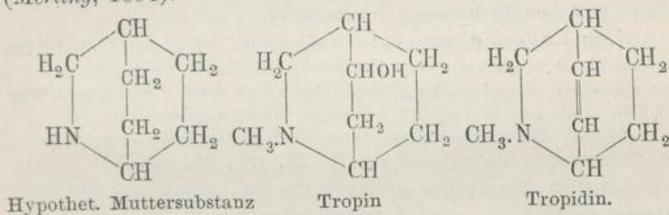
XXXV. Alkaloide complicirterer oder unbekannter Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig

(Strychnin ist im Vacuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagentien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium etc., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder concentrirter Schwefelsäure etc. intensive Farbenreactionen.

### A. Cocaalkaloide und Solanumbasen.

Die hierher gehörigen wichtigen Alkaloide Cocain, der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (Erythroxyton Coca), ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung (B. 27, 1870), und Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, drei aus Atropa Belladonna und Datura Stramonium, resp. Hyoscyamus niger, darstellbare Basen, welche mydriatische Wirkung besitzen, enthalten wahrscheinlich eine eigenthümliche, wenig beständige *Combination eines Piperidin- mit einem Hexahydrobenzolring*, in welcher den beiden Systemen vier Kohlenstoffatome gemein sind (Merling, 1891):



Diese Formeln erklären insbesondere das Auftreten der verschiedenen Spaltungsproducte, indem bald der Hexahydrobenzolring gesprengt wird, und Hydroxyridinderivate entstehen, bald der Piperidinring sich aufspaltet, so dass hydrirte Benzolabkömmlinge resultiren (s. u.; f. B. 24, 3108; 25, 1391). Die Formel des Tropins findet ferner eine Stütze in einer schönen Synthese aus Dihydrobenzyltrimethylamin, B. 26, R. 731, und im optischen Verhalten, B. 26, 1400. S. a. B. 28, 2277.

Früher wurden obige Verbindungen von einem Tetrahydropyridin mit längerer Seitenkette abgeleitet, z. B. Tropin als  $\alpha$ -Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin betrachtet (vgl. B. 26, 1065). Letztere Verbindung (s. S. 501) ist indess synthetisch dargestellt und ganz verschieden von Tropin (Lipp, B. 25, 2197, Ann. 289, 181).

**Tropin**,  $C_8H_{15}NO$ , entsteht durch Spaltung des Atropins mittelst Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62<sup>o</sup>, S.-P. 220<sup>o</sup>. Tertiäre Base, zugleich secundärer Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst ein Keton, **Tropinon**,  $C_8H_{13}NO$  (B. 29, 393), dann unter Sprengung des Hexamethylenringes Tropinsäure,  $C_6H_8N(CH_3)(CO_2H)_2$ , die Di-

carbonsäure eines am Stickstoff methylirten Piperidins. Conc. Salzsäure führt Tropin über in:

**Tropidin**,  $C_8H_{13}N$ , eine ölförmige Base, S.-P. 162°. Entsteht auch aus Anhydroecgonin durch Kohlensäureabspaltung. Seine quaternäre Ammoniumbase zerfällt leicht unter Ringsprengung in Methylamin und Tropiliden,  $C_7H_8$ , das früher als ungesättigter Kohlenwasserstoff der Fettreihe betrachtet, wahrscheinlich die Constitution eines p-Methylendihydrobenzols mit durch  $CH_2$  brückenartig verbundenen Parakohlenstoffatomen besitzt (s. Terpene; *Einhorn, Willstätter*, A. 280, 120).

**Ecgonin**,  $C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{14}NO \cdot COOH$ , weisse Prismen. Linksdrehend. Ist eine Carbonsäure des Tropins (*Einhorn*) und daher eine Oxysäure. Bildet sie als Alkohol einen Benzoësäureester und zugleich als Säure den Methyl ester, so entsteht das Cocaïn (s. u.).

**Anhydroecgonin**,  $C_9H_{13}NO_2$ , steht zum Ecgonin in derselben Beziehung, wie Tropidin zum Tropin. Liefert bei der Ringsprengung analoge Producte wie Tropidin (s. o.), nämlich p-Methylendihydrobenzoësäure (S. 430). Sein Dibromid giebt mit Soda unter Sprengung des Piperidinringes Dihydrobenzaldehyd (S. 413) und Methylamin (*Einhorn*, B. 26, 451).

**Cocaïn**,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , Sm.-P. 98°, ist linksdrehend. Das salzsaure Salz bildet weisse Prismen.

Zerfällt durch Salzsäure in Benzoësäure, Ecgonin (s. o.) und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylirung und Methylirung des entstandenen Benzoyllecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaïne darstellbar.

Mehrere der Verbindungen dieser Gruppe treten in verschiedenen, optisch activen Modificationen auf: B. 23, 979; 25, 927.

**Atropin**,  $C_{17}H_{23}NO_3$ , farblose Säulen, geruchlos, von stark bitterem Geschmack, wird durch Barytwasser in Tropasäure und Tropin,  $C_8H_{15}NO$  (S. 516), gespalten, und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Entsteht aus diesen Componenten durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsäuren Lösungen.

Bei Anwendung optisch activer (r-, l-) Tropasäure entstehen dabei ein *rechts-* und ein *linksdrehendes* Atropin (B. 22, 2590). Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropeïne*“, z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**,  $C_{16}H_{21}NO_3$ , welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. 217, 82, *Ladenburg*).

**Hyoscyamin**, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109°, ist dem Atropin isomer und sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluss alkoholischen Kalis (*Will*, B. 21, 1725, 2777). Es dürfte aus l-Tropasäure und l-Tropin als Componenten bestehen, somit mit Atropin *stereoisomer* sein (B. 22, 2590).

**Hyoscin**,  $C_{17}H_{21}NO_4$ , Sm.-P. 55°, zerfällt durch Barytwasser in Tropasäure und eine dem Tropin ähnliche Base (A. 271, 110).

## B. Opiumbasen.

Im Opium (*Papaver somniferum*) sind enthalten:

1. **Morphin**,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , =  $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ , kleine, bitter schmeckende Prismen (+  $H_2O$ ). Wichtiges Schlafmittel. Als Base einwerthig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub hauptsächlich Phenanthren und scheint zugleich ein Derivat des Morpholins (S. 503) zu sein. Constit.: *Knorr*; *Skraup*; s. u. a. B. 27, 1144; 29, 65.

2. **Codein**, Methylmorphin,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , entsteht auch durch Methylierung des Morphins.

3. **Thebain**,  $C_{19}H_{21}NO_3$ . 4. **Narcein**,  $C_{23}H_{29}NO_9$  (A. 286, 248).

5. **Papaverin**,  $C_{21}H_{21}NO_4$ , und 6. **Berberin**,  $C_{20}H_{17}NO_4$ , sind beide Derivate des Isochinolins. Constit.: M. f. Ch. 9; B. 24, R. 157.

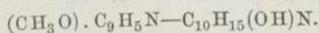
7. **Narcotin**,  $C_{22}H_{23}NO_7$ ; glänzende Prismen; ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin**,  $C_{10}H_{10}O_4$ , das Anhydrid der Meconinsäure (S. 443), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin**,  $C_{12}H_{13}NO_3$  (Prismen, +  $H_2O$ ), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist wie Papaverin ein Benzyl-isochinolinderivat. Constitution: *Roser*, A. 254, 351, 356.

## C. Chinabasen.

In den Chinarinden (*Cinchona*-arten) sind enthalten:

1. **Chinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ . Prismen oder seidenglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweierthige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, deren Sulfat oder Chlorhydrat als fiebertreibendes Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle, blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Als Base ist das Chinin ein zweifach tertiäres Diamin, enthält ausserdem seinen Reactionen nach ein Hydroxyl und ein Methoxyl und scheint aus zwei verschiedenen Systemen zu bestehen, gemäss der Formel:



Das erste der Systeme stellt den Rest eines p-Methoxychinolins vor, welche Verbindung aus Chinin durch schmelzendes Kali erhalten wird (S. 508). Das zweite System, die sog. „zweite“ Hälfte des Chininmoleküles, giebt als Spaltungsproducte bald ein Pyridinderivat (beim Schmelzen mit Alkali  $\beta$ -Aethylpyridin), bald stickstofffreie Benzolabkömmlinge (bei successiver Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Kali und Bromwasserstoff unter Ammoniakentwicklung einen phenol-

artigen Körper,  $C_{10}H_{12}OH$ ); es wird sich wahrscheinlich von einem Piperidinring mit zwei Seitenketten: einer Vinyl- und einer Aethylolgruppe ableiten; der Benzolring entstände hiernach erst bei der Spaltung.

Durch Oxydation erhält man aus Chinin **Chininsäure**,  $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$  (S. 509), und aus der „zweiten“ Hälfte **Merochinin**,  $C_9H_{15}NO_2$  (Constit. s. B. 28, 3150), welches zu **Cincholoiponsäure**,  $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$ , weiter oxydirt wird. Erhitzen mit Salzsäure führt unter Abspaltung von Methyl zu **Apochinin**,  $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$ . Vgl. B. 14, 1852; A. 204, 90; *Skraup*, M. f. Ch. 10, 220; *Königs* u. *Comstock*, B. 25, 1539 (hier auch Literaturangaben); 26, 713; 28, 1986; 29, 372.

2. **Cinchonin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , gleich  $C_{19}H_{21}(OH)N_2$ , weisse, sublimbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von  $(OCH_3)$  gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 509), durch Kalischmelze Chinolin. Constit. s. a. B. 27, 1187; 28, 1063.

3. **Conchinin**,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ; 4. **Cinchonidin**,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

#### D. Strychnosbasen.

In den Brechnüssen (*Strychnos nux vomica* etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin**,  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , und 2. **Brucin**,  $C_{23}H_{26}N_2O_4$ . Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destilliren mit Kalk  $\beta$ -Picolin (Neuere Lit.: A. 264; 268, 229; B. 26, 333). Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

#### E. Weitere Alkaloide.

**Veratrin**,  $C_{22}H_{42}NO_9$ , aus *Veratrum album*.

**Sinapin**,  $C_{16}H_{23}NO_5$ , aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

**Sparteïn**,  $C_{15}H_{26}N_2$  (in *Spartium Scoparium*).

**Leichenalkaloide** (Ptomaine) s. S. 540.

### XXXVI. Terpene und Campher.

Vgl. *M. Scholtz*: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Aeltere Literatur: Vgl. z. B. *Berthelot-Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 (1875); neuere: insbesondere *O. Wallach*, B. 24, 1525; A. 268 ff.; 289, 337, und *Baeyer*, B. 26 ff.; 29, 3, 1923.

Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüten und Früchten, ätherische Substanzen, welchen sie ihren specifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Oele und hat sie früher in eine besondere Classe zusammengestellt. Jetzt sind sie zum Theil als völlig heterogene Verbindungen erkannt (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, etc.), zum Theil als Gemische von solchen Verbindungen mit hauptsächlich Kohlenwasserstoffen von der Formel  $C_{10}H_{16}$ , den *Terpenen*, welche in anderen ätherischen Oelen überwiegend oder fast ausschliesslich enthalten sind. So besteht das Thymianöl aus dem Terpen „Thymen“, Cymol und Thymol; das Terpentinöl, Citronenöl, Orangenöl etc. hauptsächlich aus Terpenen.

In wiederum anderen ätherischen Oelen sind sauerstoffhaltige, den Terpenen nahe stehende, durch charakteristischen Geruch ausgezeichnete Verbindungen, die *Campher*, meist von der Formel  $C_{10}H_{16}O$  oder  $C_{10}H_{18}O$  enthalten, von denen mehrere als „*olefinische Campher*“: Geraniol, Linalool, Citral und Citronnellal schon früher (S. 97 u. 147) beschrieben worden sind, aber genetisch den eigentlichen Camphern nahe stehen.

Die *Terpene*, zu denen neuerdings auch synthetisch dargestellte Producte hinzutreten, finden sich besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies etc.), dann in Citrusarten u. s. f. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolirten Producte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl*, *Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* etc. bezeichnet hat, haben gewöhnlich annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190°; S.-P. s. Tab.), sind aber meist keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Eine Trennung derselben (alle mit Ausnahme des Camphens sind flüssig) durch fractionirte Destillation ist kaum durchführbar. Dagegen gelingt es, sie durch krystallisirte Derivate chemisch zu charakterisiren und zum Theil daraus chemisch rein wieder zu gewinnen. Die bezüglichen Methoden sind seit 1884 speciell durch *O. Wallach* (Liebig's Annalen) ausgebildet worden und haben die nachfolgende (später zu begründende) Classificirung ermöglicht:

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide (S. 523) Sm.-P.	Hydrochloride (S. 523) Sm.-P.
I. Gruppe (Terpangruppe, s. S. 528)	{Limonen	fl.	} 175 <sup>0</sup>	Br <sub>4</sub> : 104 <sup>0</sup>	} + 2 HCl: 50 <sup>0</sup> (trans-Form)
	{Dipenten	fl.		Br <sub>4</sub> : 125 <sup>0</sup>	
	Sylvestren	fl.	176 <sup>0</sup>	Br <sub>4</sub> : 135 <sup>0</sup>	+ 2 HCl: 72 <sup>0</sup>
	Terpinolen	fl.	ca. 185 <sup>0</sup>	Br <sub>4</sub> : 118 <sup>0</sup>	[+ 2 HCl: 50 <sup>0</sup> ]
	Terpinen	fl.	180 <sup>0</sup>		
II. Gruppe (Camphan- gruppe, s. S. 531)	Pinen	fl.	160 <sup>0</sup>	Br <sub>2</sub> : 170 <sup>0</sup>	+ HCl: 125 <sup>0</sup>
	Camphen	50 <sup>0</sup>	161 <sup>0</sup>	—	+ HCl: zersetzt.
	Fenchon	fl.	ca. 151 <sup>0</sup>	Br <sub>2</sub>	

Als Hydroterpene, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, erscheinen einige synthetisch erhaltene Kohlenwasserstoffe, so Dihydrodipenten aus Dipenten, Menthen und Carvomenthen aus Menthol bezw. Carvon (s. d.).

Ausser diesen Terpenen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, existiren ferner Hemiterpene, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>; Sesquiterpene, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, und Polyterpene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)<sub>x</sub>, welche eine dritte Gruppe bilden (S. 534).

Die Campher sind im Gegensatz zu den Terpenen meist feste Substanzen und ihrer chemischen Natur nach Alkohole oder Ketone, welche sich von Hydroterpenen (s. o.) ableiten; hierhin gehören:

1. Gruppe (Terpangruppe, s. S. 530):	2. Gruppe des gew. Cam- phers:
Menthol . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Borneol . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
Carvomenthol . . . . C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	Campher . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
Terpineol . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Fenchon . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O
Terpin . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	
Menthon . . . . . C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	

**Synthesen.** 1. Aus Bernsteinsäureester ist Diketo-hexamethylendicarbonsäureester (S. 337) und hieraus nach complicirterer Reaction ein Kohlenwasserstoff, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, dargestellt worden, welcher völlig Terpencharakter besitzt und nach der Synthese ein Dihydrocymol ist. S. bei Constitution und *Baeyer*, B. 26, 233.

2. Carvon, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, ein im Kümmelöl enthaltenes Keton (S. 530), welches leicht in das Benzolderivat Carvacrol (S. 401) und in Cymol übergeht, giebt durch Reduction und Wasserabspaltung Terpinen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, und mit Hydroxylamin Nitrosolimonen (S. 529).

3. Von hervorragendem Interesse ist die Bildung von Terpinen und daneben Dipenten, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, durch Wasserentziehung aus dem S. 97 besprochenen aliphatischen Alkohol Linalool, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (*Semmler*; vgl. z. B. J. pr. Ch. 45, 596).

4. Ein synthetisch erhaltenes m-Isopropylmethylketocyclohexen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, zeigt im chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit gewissen Camphen (A. 281, 45).

## Verhalten. A. der Terpene.

1. Die Terpene sind *leicht oxydirbar*, vielfach schon durch den Sauerstoff der Luft. Concentrirte Salpetersäure wirkt unter heftiger Reaction meist verharzend. Gelindere Oxydationsmittel dagegen führen oft zu *Benzolderivaten*. So giebt Terpentinöl,  $C_{10}H_{16}$ , durch Erhitzen mit Jod direct Isopropyl-p-methylbenzol = Cymol; bei energischer Oxydation liefert es wie die para-dialkylsubstituirten Benzole Terephtalsäure u. s. f. Eine andere Oxydationsrichtung führt z. B. vom Pinen mittelst verdünnter Salpetersäure zur aliphatischen Terpenylsäure etc.

Verhalten gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure (A. 250, 325) s. B. 27, 3493. — Bei anderen Terpenen existiren Uebergänge zum o-Xylol (s. Cantharen) und (complicirtere) zum m-Xylol (s. Cineol).

2. Die Terpene zeigen eine Reihe von *additionellen Reactionen*; eine Gruppe derselben, die **Camphangruppe** (S. 531), vermag nur zwei einwerthige Atome, eine andere, die **Terpangruppe** (S. 528), aber vier solche anzulagern.

a) Mit Brom entstehen *Dibromide* oder (Terpangruppe) die oft charakteristischen *Tetrabromide*,  $C_{10}H_{16}Br_4$ .

b) Mit Chlorwasserstoff vereinigen sie sich theils nur zu *Monohydrochloriden*,  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , (Camphangr.), theils (Terpangr.) zu *Dihydrochloriden*,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ ; analog mit Brom- und Jodwasserstoff.

c) Mit Nitrosylchlorid (*Tilden*), resp. durch Behandlung der Terpene mit Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure (*Wallach*), werden die *Nitrosochloride*,  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$ , erhalten, feste, gegen  $100^{\circ}$  schmelzende Substanzen (zum Theil durch blaue Farbe ausgezeichnet, s. Terpenol S. 530). Dieselben setzen sich mit organischen Basen, z. B. Benzylamin, Anilin, Piperidin, zu den wohl charakterisirten *Nitrolaminen*,  $C_{10}H_{16}(NO)(NHR)$ , um (*Wallach*). Einige spalten ferner leicht Salzsäure ab unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*,  $C_{10}H_{15}NO$ .

d) Mit salpetriger Säure treten mehrere Terpene zu festen *Nitrositen*,  $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$ , zusammen, so Terpinen und Phellandren.

3. Viele Terpene sind leicht polymerisirbar.

4. Manche derselben zeigen eine sehr grosse Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere umzulagern.

5. In Essigsäureanhydrid- oder Alkohollösung geben die Terpene mit conc. Schwefelsäure (gelbe) rothe oder blaue Farbreactionen (s. z. B. B. 27, 3489).

6. *Polarimetrisches Verhalten*. Die meisten Terpene existiren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modification. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Modificationen

entstehen im Allgemeinen inactive Mischungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften. Durch Vereinigung von Rechts- und Links-Limonen entsteht indess eine eigenthümliche „racemische Verbindung“, das inactive Dipenten, dessen Derivate in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. von den entsprechenden Derivaten der Componenten wesentlich verschieden sind (vgl. Trauben- und active Weinsäure).

7. *Uebergang von Terpenen in Campher*: Durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene,  $C_{10}H_{16}$ , entstehen Hydrochloride, welche leicht Halogen gegen Hydroxyl austauschen und so in Angehörige der Camphergruppe übergehen, z. B. giebt Dipenten,  $C_{10}H_{16}$ , ein Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , das schon beim Stehen mit Weingeist Terpin,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$  (s. d.), liefert.

8. *Ueberführung von Terpenen in aliphatische Verbindungen* von gleicher Kohlenstoffzahl s. A. 278, 302.

### B. der Campher.

Die Campher zeigen entweder die Natur von Ketonen oder von Alkoholen (ein- oder zweiwerthigen); die Zusammensetzung der einfacheren liegt zwischen  $C_{10}H_{14}O$  und  $C_{10}H_{20}O$ . Während die Körper letzterer Formel sich wie gesättigte Verbindungen verhalten, zeigen von den anderen manche den Charakter ungesättigter Substanzen, sind sehr leicht oxydirbar, additionsfähig etc.

Die Ketoncampher geben Oxime, die mittelst Natrium und Alkohol in durch krystallisirende Derivate ausgezeichnete Basen übergeführt werden können (z. B. B. 27, 3486). Auch durch Erhitzen der Ketoncampher mit Ammoniumformiat werden Basen erhalten (*Leuckart*, B. 20, 104), z. B. aus Campher,  $C_{10}H_{16}O$ , Bornylamin,  $C_{10}H_{17}.NH_2$ , welche sich charakteristisch verhalten (vgl. B. 24, 3993). Zur Identificirung der Ketoncampher können ferner häufig die Verbindungen dienen, welche sie mit Semicarbazid oder mit Amidoguanidin bilden (B. 27, 1918).

Durch Reduction mit Natrium gehen die Ketoncampher in Alkoholcampher (*Berthelot*) über und können aus diesen durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure wieder erhalten werden.

*Uebergänge von Camphern in Terpene*: Die Hydroxylgruppe der Alkoholcampher lässt sich mittelst Salzsäure oder Phosphorpentachlorid durch Halogen ersetzen; die so erhaltenen Chloride spalten mit alkoholischem Kali Halogenwasserstoff ab und liefern Terpene, z. B. giebt Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ , Bornylchlorid,  $C_{10}H_{17}Cl$ , und dieses Camphen,  $C_{10}H_{16}$ .

**Constitution.** Die Terpene der Molecularformel  $C_{10}H_{16}$  fasste man früher kurzweg als Dihydrocymole auf und leitete vom Dihydrocymol auch die Campher als zugehörige Ketone und Alkohole ab.

Hierzu schien man durch die Bildung von Cymol aus Pinen mittelst Jod und aus Campher durch Phosphorsäureanhydrid berechtigt.

Gerade  
auf di  
unbere  
I  
Consti  
ist sie  
Reacti  
1  
stoffe  
Oxydi  
2  
I  
Decan  
Olefine  
und so  
bromid  
Atome  
3  
I  
dation  
 $C_{10}H_{16}$   
gewis  
parti  
als D  
1  
bis 3,  
welche  
der T  
zwei  
Alkoh  
in Cy  
welch  
enthal  
grupp  
Terpa  
dann  
cymol  
analog  
bindu  
Terpa

Gerade diese Reactionen aber sind complexerer Natur, und die daraus auf die Natur des Pinens und Camphers gezogenen Rückschlüsse unberechtigt.

Im Augenblick ist nur für wenige Verbindungen die genaue Constitution sicher festgestellt und gerade für Pinen und Campher ist sie noch zweifelhaft. Aus dem Verhalten und den synthetischen Reactionen lässt sich bis jetzt etwa Folgendes schliessen:

1. Die Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe; es folgt dies aus den Reactionen 2 bis 4, der leichten Oxydirbarkeit, sowie dem spectrometrischen Verhalten (S. 38).

2. Die Terpene enthalten einen geschlossenen Ring.

Das den Terpenen,  $C_{10}H_{16}$ , entsprechende gesättigte Paraffin Decan,  $C_{10}H_{22}$ , besitzt sechs H-atome mehr. Wären die Terpene Olefine, so müssten sie sechs einwerthige Atome aufnehmen können und so gesättigte Verbindungen geben. Man erhält solche (z. B. Tetra-bromide) aber schon nach Zufügen von zwei oder vier einwerthigen Atomen. Zum gleichen Resultat führt die spectrometrische Prüfung.

3. Dieser geschlossene Ring ist ein sechsgliedriger.

Die meisten Terpene gehen leicht, insbesondere durch Oxydationsmittel (s. S. 523, 1) in Benzolderivate, speciell in Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , über. Die einfacheren unter ihnen (und mithin auch gewisse damit nahe verwandte Campher) sind demnach als partiell hydrierte Benzolabkömmlinge (S. 332, 347), speciell als *Dihydrocymole*,  $C_{10}H_{16}$ , zu betrachten.

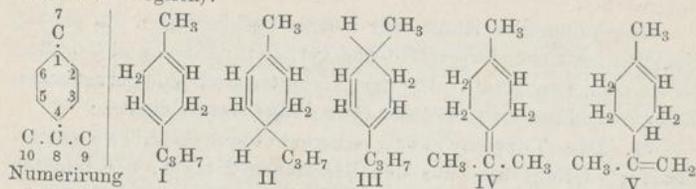
Dies wird bestätigt durch die oben besprochenen Synthesen Nr. 1 bis 3, insbesondere diejenige des Terpinens und Dipentens aus Linalool, welche Reaction besondere Bedeutung gewinnt in Zusammenhang mit der Thatsache, dass das Citral,  $C_{10}H_{16}O$  (S. 147), welches als Aldehyd zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als der genannte zugehörige Alkohol Linalool, in ganz paralleler Reaction durch Wasserabspaltung in Cymol übergeht (*Semmler*).

Als solche Dihydrocymole sind aufzufassen diejenigen Terpene, welche vier einwerthige Atome addiren, also zwei Aethylenbindungen enthalten (1. Gruppe, s. Uebersicht S. 522).

*Baeyer* empfiehlt diese erste Gruppe von Terpenen als „*Terpan-gruppe*“ zusammen zu fassen. Das Hexahydrocymol,  $C_{10}H_{20}$ , wird *Terpan* genannt; in Anlehnung an die internationale Nomenclatur ist dann Tetrahydrocymol,  $C_{10}H_{18}$ , als *Terpen* (im Speciellen) und Dihydrocymol,  $C_{10}H_{16}$ , als *Terpadien* zu bezeichnen (B. 27, 436).

Dihydrocymole mit zwei Aethylenbindungen im Benzolkern sind analog den Dihydrophthalsäuren je nach dem relativen Ort der Doppelbindungen in verschiedenen Isomeren denkbar; ferner sind auch Terpadiene vor auszusehen, welche eine oder beide Aethylenbindungen

in der Seitenkette enthalten (Bezeichnungsweise s. S. 333 u. B. 27, 437). Beispiele (ohne Spiegelbild- und Cistransisomere sind 14 Terpadiene theoretisch möglich):



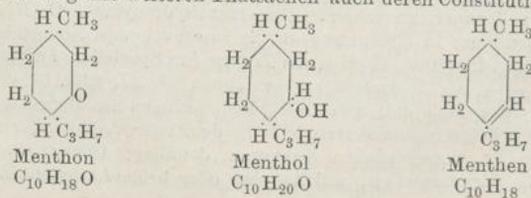
Von diesen Formeln dürfte Nr. IV dem Terpinolen zukommen (*A* 1,4(8)-Terpadien, *Baeyer*, B. 27, 450), während Nr. V (*A* 1,8(9)-Terpadien) neuerdings dem Limonen zugeschrieben wird (*G. Wagner*, B. 27, 1653). Die bezüglichen Constitutionsermittlungen stützen sich wesentlich mit auf diejenige von Menthol und Menthen (s. f. S.).

4. Die zweite Gruppe von Terpenen  $C_{10}H_{16}$  (*Camphangruppe*, S. 523) ist nur für zwei einwerthige Atome direct aufnahmefähig und besitzt daher nur eine Aethylenbindung. Dieser Gruppe gehören insbesondere Pinen und Camphen an.

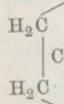
Während letzterem wahrscheinlich dasselbe Ringsystem, wie dem Campher (S. 533, B. 26, 3056) zu Grunde liegt, sind die Untersuchungen über Pinen minder fortgeschritten (B. 28, 1344; 29, 13, 1924).

5. In ähnlicher Weise zerfallen die Campher in zwei Hauptgruppen, welche der Terpan- und Camphangruppe entsprechen.

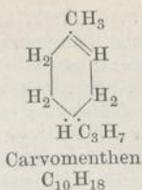
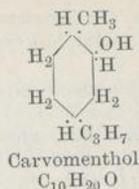
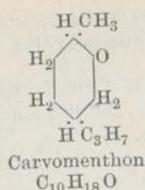
In die Terpangruppe gehört insbesondere das Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ . Da es durch Reduction Hexahydrocymol („o. N.“ „Terpan“) liefert, so erscheint es als ein Hydroxyderivat des letzteren, ein „Terpanol“, und da es ein secundärer Alkohol ist und bei der Oxydation das zugehörige Keton Menthon (ein „Terpanon“) liefert, so muss sich das Hydroxyl in o-Stellung entweder zu  $C_3H_7$  oder zu  $CH_3$  befinden. Nun giebt das Carvon (Carvol),  $C_{10}H_{14}O$ , das Isomere des Carvacrols,  $C_6H_8(C_3H_7)(C_3H_7)(OH)$  (Constitution s. bei „Nachträgen“), durch Reduction ein vom Menthon verschiedenes Terpanol, „Carvomenthol“ (mit OH in 2), woraus für das OH des Menthols die Stellung (3) sich ergibt (*Baeyer*, B. 26, 820). Aus den zwei Terpanolen entstehen durch Wasserabspaltung zwei verschiedene „Terpene“ („o. N.“), Menthen und Carvomenthen, woraus im Zusammenhang mit weiteren Thatsachen auch deren Constitution folgt:



I  
tertiär  
(vgl. I  
voraus  
Alkohol  
V  
cistran  
C  
grupp  
mehr  
I  
cymol  
discut  
stellte



(I  
Beträ  
Benzo  
mit C  
das K  
vorha  
unter  
gerec  
zweie  
Deriv  
benzo  
bunde  
wand

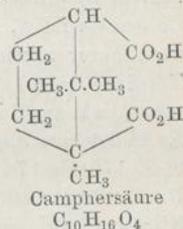
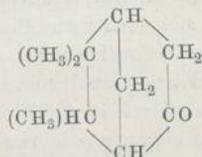
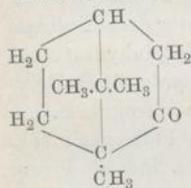


In ähnlicher Weise gelangt man für das Terpeneol (S. 530) als tertiäres Terpanol (OH an 1, 4 oder 8) zur Formel eines *A*-1-Terpen-8-ols (vgl. B. 26, 2268). Von Terpanolen sind sieben Stellungsisomere voranzusehen. — Zu dieser Gruppe gehört auch der zweiwerthige Alkohol Terpin (S. 531).

Von manchen dieser Substanzen existiren noch optische sowie cistransisomere Modificationen.

6. Die Constitution der Verbindungen einer zweiten Camphergruppe, der Gruppe des gewöhnlichen Camphers, steht weit mehr in Frage.

Die früher von *Kekulé* aufgestellte Formel eines Ketotetrahydrocymols tritt ganz zurück gegenüber zwei anderen, z. Z. hauptsächlich discutirten, von *Bredt* (I, s. u.; B. 26, 3046) und von *Tiemann* aufgestellten (II, s. u.; B. 28, 1079; 29, 119; A. 292, 55):



Zur Beurtheilung kommen u. a. folgende Gesichtspunkte in Betracht.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Campher kein Benzolderivat, sondern Camphersäure, eine zweibasische Säure, welche mit Chromsäure (*Königs*, B. 26, 2337) Trimethylbernsteinsäure liefert; das Kohlenstoffskelett der letzteren dürfte demnach schon im Campher vorhanden sein. Beim Destilliren mit Phosphorpenoxyd entsteht dagegen unter Wasserabspaltung Cymol. Diesen Spaltungen suchen beide Formeln gerecht zu werden durch Auffassung des Camphers als die Combination zweier Cyclopentane mit drei gemeinsamen Ringgliedern, bezw. als Derivat eines *p*-Methylenhydrobenzols (auch Mesomethylenhydrobenzol genannt, ein Dihydrobenzol mit durch CH<sub>2</sub> brückenartig verbundenen *p*-Kohlenstoffatomen). Hiernach erscheint der Campher verwandt mit *p*-Methylenhydrobenzoesäure (S. 430) und mit Tropiliden

(S. 518, A. 280, 120). Von der Formel (I) würde sich die a. v. S. gegebene Camphersäureformel durch oxydative Sprengung des Hexamethylenringes ableiten.

7. Borneol ist der dem Campher entsprechende Alkohol. Wie aus Menthol Menthen entsteht, so aus Borneol Camphen, daher ist auch in diesem das Ringsystem des Camphers anzunehmen.

8. *Ueber Zusammenhang zwischen Constitution und optischem Verhalten*: s. Brühl, B. 21, 145, 457; 25, 151 etc.

9. Erklärung der Uebergänge von Camphan- zu Terpenderivaten s. z. B. B. 26, 3057, zu hydrirten m-Xylole B. 26, 3053.

### *Specielle Charakteristik der Terpene und Campher.*

#### I. Terpangruppe.

##### a. Kohlenwasserstoffe.

1. **Dipenten** ( $\Delta$ 1,8(9)-Terpadien?), inactives (racem.?) *Limonen*, *Cinen*,  $C_{10}H_{16}$ . Findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen etc. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation), sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. u.) durch Abspaltung zweier Molecüle Chlorwasserstoff. Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einflusse verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Terpinhydrat und Terpeneol (s. u.) durch Wasserabspaltung, aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren u. s. f. Es bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inactiv. Es ist beständiger als Pinen. Durch Säuren ist es isomerisirbar zu Terpinen. Sein (inactives) Nitrosochlorid giebt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte Nitrosodipenten (inactives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°. *Const.*: B. 28, 2145.

**Dipentendihydrochlorid** (1,4-Dichlorterpan),  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , entsteht in zwei cistransisomeren Modificationen (Sm.-P. 50 und ca. 25°) durch Salzsäureanlagerung an Dipenten, Limonen etc.; auch aus feuchtem Pinen unter vorhergehender Umlagerung in Dipenten.

**Dipententetrabromid**,  $C_{10}H_{16}Br_4$ , Sm.-P. 125°, entsteht mittelst Brom aus Dipenten durch Addition, sowie aus Terpeneoltribromid durch Substitution.

**d-Limonen**, *Hesperiden*, *Citren*, *Carven*, ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandtheil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls etc. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175° und

bildet ein bei 104° schmelzendes, rechtsdrehendes Tetrabromid,  $C_{10}H_{16}Br_4$ . Es wird sehr leicht zu Dipenten inactivirt.

**l-Limonen** ist neben l-Pinen im Fichtennadelöl enthalten. Sein Tetrabromid, gleichfalls bei 104° schmelzend, verhält sich zum d-Limonentetrabromid wie l- zu d-Weinsäure und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid von Sm.-P. 125° (s. o.).

l- und d-Limonen geben Nitroschloride,  $C_{10}H_{16}NOCl$ , von entsprechendem Drehungsvermögen, und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff das d- bzw. l-Nitrosolimonen,  $C_{10}H_{15}NO$ , identisch mit den *Carvoximen* (S. 530).

**2. Terpinolen** (*1,4(8)*-Terpadien),  $C_{10}H_{16}$ , siedet bei 185°. Entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpeneol und lässt sich wieder in dieses verwandeln. Giebt ein Dibromid. Sm.-P. 70°. *Baeyer*, B. 27, 448.

**3. Sylvestren** ist der rechtsdrehende Hauptbestandtheil des schwedischen und russischen Terpentinöls. S.-P. 176°. Wird von Chromsäuregemisch schon in der Kälte zerstört. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prächtig blaue Färbung. Sein Dihydrochlorid, isomer Dipentendihydrochlorid, schmilzt bei 72° und ist rechtsdrehend. Das synthetisch aus Caron erhaltene **Carvestren**,  $C_{10}H_{16}$ , ist wahrscheinlich die inactive Modification des Sylvestrens (B. 27, 3490).

Von diesen Terpenen verschieden durch die Fähigkeit der Vereinigung mit salpetriger Säure sind Terpinen und Phellandren.

**4. Terpinen**,  $C_{10}H_{16}$ , entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpeneol, wahrscheinlich unter Umlagerung. Wird im Gegensatz zu anderen Terpentinölen durch Chromsäuremischung schon in der Kälte zerstört. Giebt ein festes Nitrosit, Sm.-P. 155°. Terpinen ist in manchen Eigenschaften sehr ähnlich dem

Synthet. **Dihydrocymol**, S.-P. etwa 174°, aus Succinylobernsteinsäureester (s. Synthese 1). Zeigt völlig Terpencharakter, riecht terpentinartig, verharzt an der Luft, entfärbt Permanganat augenblicklich und addirt Brom. Constit.: B. 27, 453.

**5. Phellandren**. Kommt als d-Ph. im Wasserfenchel (*Phellandrium*), als l-Ph. im Oel von *Eucalyptus Amygdalina* vor.

Als *Dihydroproducte* („o. N.“ „Terpene“) dieser Terpadiene sind zu betrachten:

**Menthen**,  $C_{10}H_{18}$ , aus Menthol durch Ueberführung in das Bromid und Bromwasserstoffabspaltung erhalten; S.-P. 167°; und

**Carvomenthen**,  $C_{10}H_{18}$ , ebenfalls synthetisch aus Carvon dargestellt. S.-P. 175°. Ist isomer mit Menthen; beide Kohlenwasserstoffe sind Tetrahydrocymole (Constit.: s. S. 526 und 527).

**Dihydrodipenten**, erhalten aus Dipentendijodhydrat, ist dem Carvomenthen äusserst ähnlich (B. 26, 825).

Als *niederes Homologes der Terpene* erscheint das **Cantharen**,  $C_8H_{12}$  (aus Cantharidin durch Phosphorpentasulfid). S.-P. 135<sup>0</sup>; riecht terpeninartig und verharzt an der Luft. Giebt bei der Oxydation Orthotoluylsäure und Phtalsäure, ist daher sehr wahrscheinlich o-Dihydroxytol.

b. *Alkohole und Ketone.*

1. **Menthol** (3-Terpanol), *Menthacampher*,  $C_{10}H_{19} \cdot OH$ , ein gesättigter sec. Alkohol, ist der Hauptbestandtheil des Pfefferminzöls (*Mentha piperita*). Krystallinische Masse; Sm.-P. 42<sup>0</sup>; S.-P. 213<sup>0</sup>. Liefert beim Erhitzen mit Kupfersulfat glatt Cymol. Abspaltung von Wasser giebt Menthen (s. o.), Reduction Hexahydrocymol. Die Oxydation mit Permanganat führt zu  $\beta$ -Methyladipinsäure. Menthol wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

**Menthon** (3-Terpanon),  $C_{10}H_{18}O$ , wird durch Oxydation des Menthols erhalten und ist das zugehörige Keton. Flüssig, S.-P. 207<sup>0</sup>, zeigt zarten Pfefferminzgeruch. Existirt in zwei optisch verschiedenen Modificationen (*Beckmann*, A. 250, 322). Constit.: S. 526 und B. 26, 824.

2. **Carvomenthol** (2-Terpanol), Tetrahydrocarveol,  $C_{10}H_{20}O$ , entsteht durch Reduction des Dihydrocarveols.

**Carvomenthon** (2-Terpanon), Tetrahydrocarvon,  $C_{10}H_{18}O$ , ist das dem Alkohol Carvomenthol entsprechende Keton (S. 527 und B. 26, 824).

**Dihydrocarveol**,  $C_{10}H_{18}O$ , ein ungesättigter Alkohol, entsteht durch Reduction des Carvons und geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Terpinen über (B. 24, 3991); giebt bei der Oxydation **Dihydrocarvon**,  $C_{10}H_{16}O$ , ein ungesättigtes Keton.

**Caron**,  $C_{10}H_{16}O$ , aus Dihydrocarvon zu erhalten, scheint nicht direct zu den Terpenonen zu gehören, da es gegen Permanganat beständig ist. Doch addirt es Bromwasserstoff (Const. s. B. 29, 6).

**Carvon** (Terpadien-2-on), auch *Carvol* genannt,  $C_{10}H_{14}O$ , der Hauptbestandtheil des Kümmelöls (aus *Carum Carvi*), bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Substanzen. Wird durch Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure in das isomere Carvacrol (S. 401; B. 19, 12) verwandelt und hat im Gegensatz zu diesem Ketoncharakter, woraus im Wesentlichen seine Constitution folgt. Ueber den Ort der Doppelbindungen s. *Tiemann*, *Semmler* B. 28, 2145. Giebt mit Hydroxylamin **Carvoxim**, das wie Carvon selbst in drei optisch verschiedenen Modificationen existirt und identisch mit Nitrosolimonen ist.

3. **Terpineol** (*d*1-Terpen-8-ol),  $C_{10}H_{18}O$ , Sm.-P. 35<sup>0</sup>, S.-P. 217<sup>0</sup>, in ätherischen Oelen enthalten, entsteht aus Terpin durch Wasserabspaltung und giebt durch nochmalige Wasserabspaltung Dipenten, Terpinolen und Terpinen; durch Schwefelsäure geht es in Cineol über (B. 27, 1652; 28, 1775). Ein weiteres

4. **Terpenol** (*d*4(8)-Terpen-1-ol),  $C_{10}H_{18}O$ , Sm.-P. 70<sup>0</sup>, liefert ein festes, blaues Nitroschlorid, wie Tetramethyläthylen (S. 61) und

besitzt daher die Doppelbindung wohl zwischen zwei tertiären C-Atomen in 4 (8)-Stellung.

5. **Terpin** (1,8-Terpandiol),  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , Nadeln vom Sm.-P. 105°, hat Glycolcharakter; das Dipentendihydrochlorid, aus dem es durch wässerigen Alkohol schon in der Kälte erhalten wird, ist sein Chlorwasserstoffester. Entsteht ferner aus Pinen unter dem Einfluss von Alkohol und Salpetersäure. Krystallisirt auch mit 1 Mol. Krystallwasser, „Terpinhydrat“, Sm.-P. 117°. Durch Abspaltung von Wasser giebt es zunächst Terpeneol und Terpenol, dann weiter (durch Kochen mit verdünnten Säuren) je nach den Bedingungen als Hauptproduct Dipenten, Terpinen oder Terpinolen.

Ausser diesem Terpin als cis-Form (S. 25) existirt noch eine trans-Form, Sm.-P. 157°, erhalten aus trans-Dipentendihydrobromid.

**Cineol**, *Eucalyptol*,  $C_{10}H_{18}O$ , Sm.-P. — 1°, S.-P. 176°, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Terpenderivat. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oleum ciniae. Entsteht aus cis-Terpin, als dessen Anhydrid es betrachtet wird, und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen. Geht leicht in Dipenten über.

Stärkere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zum Dipentendihydrochlorid. Oxydation liefert die schön krystallisirende, bei 196° schmelzende **Cineolsäure**,  $C_{10}H_{16}O_5$ . Dieselbe wird durch Essigsäureanhydrid in **Cineolsäureanhydrid**,  $C_{10}H_{14}O_4$ , übergeführt; letzteres spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd und Kohlensäure ab unter Bildung eines **Ketons**,  $C_8H_{14}O$ , mit anscheinend offener Kohlenstoffkette: Methylhexylenketon, vom S.-P. 173 bis 174°, und durchdringendem Geruch nach Amylacetat. Durch Erhitzen mit Chlorzink geht dieses Keton in m-Hydroxyol,  $C_8H_{10}.H_2$ , über (A. 258, 319; 271, 20).

## II. Camphangruppe.

### a. Kohlenwasserstoffe.

1. **Pinen**,  $C_{10}H_{16}$ . Hauptbestandtheil des deutschen und amerikanischen Terpentins, ferner des Wachholderbeeröls, des Oels von Eucalyptus globulus, des Salbeiöls etc. Bildet neben Sylvestren und Dipenten das russische und schwedische Terpentinöl.

Das **Terpentinöl** wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. S.-P. 158 bis 161°; Spec. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Oelfarben, Lacken etc. verwendet), auch Schwefel, Phosphor etc. Absorbirt an der Luft

Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol etc. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terpenylsäure,  $C_8H_{12}O_4$  etc., angesäuertes Permanganat Pinonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$  (B. 29, 326). Erhitzen mit Jod liefert unter heftiger Reaction Cymol. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet  $C_{10}H_{18}$  und  $C_{10}H_{20}$ . Uebergang in Terpin s. S. 531. Es wirkt antiseptisch und secretionsbeschränkend.

Das deutsche, französische und venetianische Terpentingöl sind linksdrehend, australisches rechtsdrehend. Diese Verschiedenheiten sind auf die wechselnden Mengen von darin enthaltenem Links- und Rechts-Pinen zurückzuführen.

*Inactives Pinen* wird rein gewonnen durch Erhitzen des Pinen-nitroschlorids mit Anilin (Abspaltung von  $NOCl$ ). S.-P. 155°; spec. Gew. 0,86.

**Pinenhydrochlorid**,  $C_{10}H_{17}Cl$ , Sm.-P. 125°, ist eine feste, weisse, dem Campher ähnlich riechende Krystallmasse („künstlicher Campher“), in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Spaltet man durch Alkalien, Anilin etc. die Salzsäure wieder ab, so erhält man Camphen (*Berthelot*).

Weitere Addition von Chlorwasserstoff an Pinenhydrochlorid findet nicht statt: das Pinen enthält nur eine Doppelbindung.

Das Monohydrojodid des Pizens liefert das gleiche Reductionsproduct, wie Bornyljodid (s. S. 533), nämlich Dihydrocamphen.

**Pinennitroschlorid**,  $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$ , entsteht neben Cymol und Pinol (s. d.) durch Einwirkung von Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Pinen. Es bildet bei 103° schmelzende Krystalle und geht durch Erhitzen mit Anilin wieder in reines, inactives Pinen über. Durch alkoholisches Kali entsteht hingegen Nitrosopinen, reducirbar zu Pinyllamin,  $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$ .

2. **Camphen**,  $C_{10}H_{16}$ . Entsteht aus Pinenhydrochlorid mit alkoholischem Kali, in ähnlicher Weise aus Bornylchlorid,  $C_{10}H_{17}Cl$  (s. u.). Existirt als d-, l- und i-Camphen. Feste krystallinische Masse, gegen 50° schmelzend, die nach Terpentingöl und Campher riecht. Stabiler als Pinen. Durch Oxydation in Campher überführbar (*Berthelot*).

Camphen enthält gleichfalls nur eine Doppelbindung. Es bildet nur mit einem Molecül Chlorwasserstoff ein (lockeres) Additionsproduct. Brom giebt ein Monosubstitutionsproduct, kein Tetrabromid. — Das Dihydroproduct,

**Dihydrocamphen**, wird durch Reduction sowohl aus Bornyljodid wie aus dem Monojodhydrat des Pizens erhalten.

3. **Fenchen**,  $C_{10}H_{16}$ , aus Fenchon, wie Camphen aus Campher zu erhalten, ist dem Camphen sehr ähnlich, aber flüssig.

Natur  
durch  
Dem  
208°

bildet  
Born  
Camp

mit B

Camp  
dämp  
Camp  
glänz  
S.-P.  
drehe  
schieb  
Cymo

geht)  
säure  
existi  
Camp  
säure)  
Trime  
3047;

mit A  
[A. 2

überz  
(B. 20  
liefert

chlor  
sind 1

als l-I

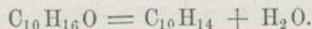
## b. Alkohole und Ketone.

1. **Borneol**, *Borneocampher*,  $C_{10}H_{17}.OH$ . Findet sich in der Natur (in *Dryobalanops Camphora*) und entsteht aus Japancampher durch nascirenden Wasserstoff:  $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$ . Dem Japancampher sehr ähnlich; sechsseitige Blättchen, Sm.-P. 208°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Campher.

Borneol besitzt den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also z. B. Ester, durch Pentachlorphosphor ein Chlorid, das **Bornylechlorid**,  $C_{10}H_{17}Cl$ , Sm.-P. 148° (isomer Pinenhydrochlorid) (siehe Camphen); ferner **Bornyljodid**,  $C_{10}H_{17}J$ , **Bornylamin** s. S. 523.

Borneol verhält sich wie eine gesättigte Verbindung, liefert aber mit Brom und Halogenwasserstoff unbeständige Additionsproducte.

**Japancampher**, *gew. Campher*,  $C_{10}H_{16}O$ , wird aus dem Campherbaum (*Laurus camphora*) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Künstlich entsteht er durch Oxydation von Camphen. Farblose, durchscheinende und leicht sublimirende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175°. S.-P. 204°. Spec. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden. Geht beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:



Durch Erhitzen mit Jod entsteht (wie Terpentinöl in *Cymol* übergeht) aus Campher *Carvacrol* = *Oxycymol* (s. S. 401). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen **Camphersäure**,  $C_9H_{14}(CO_2H)_2$  (es existiren 4 optisch active, 2 inactive Modificationen) und weiter zu **Camphoronsäure**,  $C_9H_{14}O_6$  (unsymmetrische Trimethylcarballylsäure) etc. oxydirt. Letztere zerfällt bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , und Kohle (B. 26, 3047; 27, 2092).

Campher liefert mit Hydroxylamin **Campheroxim**,  $C_{10}H_{16}(NOH)$ , mit Amylnitrit und Natrium **Isonitrosocampher**,  $C_{10}H_{14}O(N.OH)$ , [A. 274, 71], enthält daher eine Gruppe  $CH_2.CO$ .

Das Oxim vermag durch Wasserverlust in das **Cyanid**,  $C_9H_{15}.CN$ , überzugehen, welches durch Verseifung **Campholensäure**,  $C_9H_{15}.CO_2H$  (B. 26, 3053), bei der Reduction das **Camphylamin**,  $C_9H_{15}(CH_2.NH_2)$ , liefert (B. 21, 1125).

Durch Phosphorpentachlorid entstehen aus Campher zwei **Dichloride**,  $C_{10}H_{16}Cl_2$ . Auch **Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido-campher** sind bekannt; ferner z. B. **Aethylcampher**.

2. **Fenchon**,  $C_{10}H_{16}O$ , als d-Fenchon in manchen Fenchelölen, als l-Fenchon im Thujaöl enthalten, ist ein dem Campher ähnliches Keton,

lässt sich auch in ein Terpen, das Fenchon (s. d.), überführen, giebt aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung und mit wasserentziehenden Mitteln nicht gewöhnliches Cymol, sondern m-Isopropylmethylbenzol.

3. **Pinol**, *Sobreron*,  $C_{10}H_{16}O$ , S.-P.  $184^{\circ}$ , entsteht aus dem Dibromid des Terpeneols unter Bromwasserstoffabspaltung, sowie als Nebenproduct aus Pinen bei der Bereitung seines Nitroschlorides. Riecht ähnlich wie Cineol und scheint wie dieses ein Oxyd zu sein (B. 27, 1647). Giebt bei Oxydation Terpenylsäure und wenig Terebinsäure.

4. **Thujon**, *Tanacetol*,  $C_{10}H_{16}O$ , im Thuja- und Rainfarrenöl enthalten, und

5. **Pulegon**,  $C_{10}H_{16}O$ , aus Poleiöl, sind beide ungesättigte Ketone.

### III. Hemi-, Sesqui-, Polyterpene und Verwandtes.

Die empirische Zusammensetzung der Terpene kommt auch noch einer Reihe von Verbindungen abweichenden Moleculargewichts zu, welche chemisch mit den eigentlichen Terpenen verwandt sind. Es sind dies die Hemiterpene,  $C_5H_8$ , z. B. **Isopren** (S. 65), welche durch Polymerisation in Terpene, z. B. Dipenten, übergehen; die Sesquiterpene,  $(C_5H_8)_2$ : **Cedren**, **Cardinen**, **Caryophyllen**, **Cloven** =  $C_{15}H_{24}$ , S.-P. 250 bis  $260^{\circ}$ , und die Polyterpene  $(C_5H_8)_x$ : **Colophen**,  $C_{20}H_{32}$ , S.-P. über  $300^{\circ}$ , und **Kautschuk**,  $(C_{10}H_{16})_x$ .

**Kautschuk**, der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocynen etc., zumal von *Siphonia* (*Ficus*) *elastica* (Brasilien etc.). Er bildet in reinem Zustande eine weisse, amorphe Masse und ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: siehe Dipenten. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Durch Behandeln mit Schwefel wird er „vulcanisirt“ (Hartgummi). Verwandt ist die **Guttapercha** (aus *Isonandra Gutta*, Indien); sie unterscheidet sich vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt.

Terpenartige Kohlenwasserstoffe, aber von abweichender Zusammensetzung, sind **Iren**,  $C_{13}H_{18}$ , ein pflanzlicher, und das isomere **Ionen**, ein synthetisch erhaltener Riechstoff (B. 26, 2707). Ihnen entsprechen complicirtere Ketone:

**Iron**,  $C_{13}H_{20}O$ , das riechende Princip der Iriswurzel, und

**Ionon**, das synthetisch erhaltene Isomere des vorigen. Beide besitzen Veilchenblüthenduft und stehen mit den Kohlenwasserstoffen Iren und Ionen in genetischem Zusammenhang (B. 26, 2705).

### XXXVII. Harze; Glucoside; Pflanzenstoffe (unbekannter Constitution).

#### A. Harze.

Manche organische Verbindungen, zumal die Terpene, zeigen die Fähigkeit, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluss chemischer Agentien zu „verharzen“, d. h. in Substanzen überzugehen, welche mit in der Natur vorkommenden Harzen grosse Aehnlichkeit besitzen. Diese natürlichen Harze sind amorphe, meist glasglänzende, spröde Massen von muscheligen Bruch, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen. Sie kommen in der Natur vielfach vor, theilweise in Terpenen oder ätherischen Oelen gelöst („Balsame“), von denen sie eventuell durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden können.

In Alkalien lösen sich die Harze zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen), deren wässerige Lösung durch Säuren wieder gefällt wird; sie dürften daher meist aus (einem Gemenge von) complicirten Säuren („Harzsäuren“) bestehen.

Aus dem Colophonium (dem Destillationsrückstande des Terpentins s. S. 531) ist eine einheitliche Säure isolirt worden, die

**Abietinsäure**,  $C_{19}H_{28}O_2$ , Blättchen, Sm.-P. 165°, in heissem Alkohol löslich. In gleicher Weise hat man aus z. B. dem Galipotharze (*Pinus maritima*) die ihr sehr ähnliche krystallisirende **Pimarsäure**,  $C_{20}H_{30}O_2$  (Sm.-P. 148°), dargestellt.

Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen documentiren die Harze durch ihren Uebergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destilliren mit Zinkstaub und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen beim Schmelzen mit Kali.

Zu den Harzen gehören ausser **Colophonium** (s. o.) u. a. noch der Gummilack oder **Schellack** (aus ostindischen Ficusarten), und der **Bernstein**, ein fossiles Harz, das ausser Harzsäuren und flüchtigem Oel Bernsteinsäure enthält.

Die Harze werden zu Lacken, Firnissen etc. verwendet.

## B. Glucoside.

(Vergl. „die Glycoside“, O. Jacobsen, Breslau, Trewendt.)

Als Glucoside bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch Enzyme) derart gespalten werden, dass als eines der Spaltungsproducte eine Glucose (meist Traubenzucker), als weiteres Spaltungsproduct ein Alkohol, Phenol oder Aldehyd gebildet wird. Sie sind also *ätherartige Abkömmlinge der betreffenden Zuckerarten*.

Dem entsprechend entstehen Glucoside synthetisch aus Kohlenhydraten und Alkoholen (ferner z. B. Phloroglucin) durch Salzsäure unter Wasserabspaltung, z. B. aus Glucose und Methylalkohol *Methylglucosid*,  $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ , Sm.-P. 165<sup>o</sup>; B. 28, 1145; s. a. B. 18, 3481.

**Amygdalin**,  $C_{20}H_{27}NO_{11}$  (S. 412), farblose Prismen, Sm.-P. 200<sup>o</sup>, in Wasser leicht löslich, findet sich in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern, den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und anderer Amygdalaceen und zerfällt durch Verseifung oder unter dem Einfluss des in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzyms Emulsin (S. 307) in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure.

**Salicin**,  $C_{13}H_{18}O_7$ , in Salix-arten enthalten, ist spaltbar in Saligenin (S. 433) und Glucose. **Helicin**,  $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$ , entsteht aus Salicin durch salpetrige Säure und ist in Salicylaldehyd und Glucose spaltbar, aus diesen auch synthetisch darstellbar.

**Populin**, *Benzoylsalicin*,  $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$  (in Populusarten), kann künstlich aus Salicin und Benzoylchlorid dargestellt werden.

**Arbutin**,  $C_{12}H_{16}O_7$ , und **Methylarbutin**,  $C_{13}H_{18}O_7$ , enthalten in den Blättern der Bärentraube etc., zerfallen in Glucose und Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Ersteres wird medicinisch verwendet.

**Hesperidin**,  $C_{22}H_{28}O_{12}$  (in unreifen Orangen etc.), lässt sich in Glucose, Hesperetinsäure [eine der Ferulasäure (S. 440) isomere Verbindung] und Phloroglucin spalten.

**Iridin**,  $C_{24}H_{26}O_{13}$ , in der Veilchenwurzel (*Iris florentina*), spaltbar in d-Glucose und Irogenin. B. 26, 2038.

**Phloridzin**,  $C_{21}H_{24}O_{10}$  (in der Wurzelrinde der Obstbäume; feine Prismen), ist spaltbar in Traubenzucker und **Phloretin**,  $C_{15}H_{14}O_5$  (Const.: B. 28, 1393); letzteres weiter in Phloretinsäure,  $C_9H_{10}O_3$ , und Phloroglucin. Bewirken beide bei Thieren Glucosurie.

**Aesculin**,  $C_{15}H_{16}O_9$  (in der Rosskastanienrinde; Prismen), wird durch Säuren in Traubenzucker und Aesculetin (S. 440) zerlegt.

**Saponin**,  $C_{32}H_{52}O_{17}$  aus der Seifenwurzel.

Di  
drei Glu  
sicht w  
(vgl. B.  
Q  
blüthen  
Q  
R. 293).  
C  
ist spal  
Darstell  
M  
im schv  
Barytw  
Samen  
Allylser  
R

A  
purgire  
C  
bare B  
P  
S  
talin al  
N  
B  
Fernan  
ein Res  
C  
welcher  
E  
pecheh  
C  
nille (G  
einen  
grünen  
B. 27,  
E  
stoffe v  
C  
Pflanze  
Seine  
I  
Flecht  
der du

**Digitonin**,  $C_{27}H_{46}O_{14}$ , **Digitalin**,  $C_{29}H_{46}O_{12}$ , und **Digitalein**, drei Glucoside, sind neben Digitoxin, dem in pharmakologischer Hinsicht wichtigsten Bestandtheil, im käuflichen Digitalin enthalten (vgl. B. 24, 339; 25, R. 680; 26, R. 686). — Der gelbe Farbstoff

**Quercitrin**,  $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$  (aus *Quercus tinctoria*, Kastanienblüthen etc.), gelbe Nadeln, zerfällt durch Säuren in Rhamnose und **Quercetin**,  $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$ , ein gelbes Pulver (Const. B. 28, R. 293).

**Coniferin**,  $C_{10}H_{22}O_8 + 2H_2O$  (im Cambialsaft der Coniferen), ist spaltbar in Glucose und Coniferylalkohol (S. 415) und dient zur Darstellung von Vanillin, welches durch Oxydation aus ihm entsteht.

**Myronsäure**,  $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$ , ist als Kalisalz,  $C_{10}H_{13}KO_{10}NS_2$ , in schwarzen Senfsamen enthalten (glänzende Nadeln) und wird durch Barytwasser oder das Enzym Myrosin, welches gleichzeitig in den Samen vorhanden ist, in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und Allylsenöl (S. 273) zerlegt.

**Ruberythrin**säure, s. S. 481.

### C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution.

**Aloin**,  $C_{17}H_{18}O_7$  (in der Aloëpflanze); feine Nadeln; von stark purgirender Wirkung. Ist ein Anthracenderivat.

**Cantharidin**,  $C_{10}H_{12}O_4$  (in den spanischen Fliegen). Sublimirbare Blättchen; zieht auf der Haut Blasen.

**Pikrotoxin**,  $C_{30}H_{34}O_{13}$  (in den Kokkelskörnern).

**Santonin**,  $C_{15}H_{18}O_3$  (in den Wurmsamen), leitet sich vom Naphthalin ab (B. 16, 2686; 27, 530).

Natürliche Farbstoffe unbekannter Constitution sind:

**Brasilin**,  $C_{16}H_{14}O_5$ , der rothe Farbstoff des Brasilien- und Fernambukholzes, in freier Form farblose glänzende Nadeln, scheint ein Resorcinderivat zu sein (B. 27, 524).

**Curcumin**,  $C_{14}H_{14}O_4$  (?), der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel, welcher durch Alkalien braunroth gefärbt wird (Curcupapier).

**Hämatoxylin**,  $C_{16}H_{14}O_6$ , der Farbstoff des Blauholzes (Campecheholzes). Gelbliche Prismen, in Alkalien violettblau löslich.

**Carminsäure**,  $C_{17}H_{18}O_{10}$ , der färbende Bestandtheil der Cochenille (*Coccus Cacti*), rothe amorphe Masse, wird durch Säuren in einen Zucker und **Carminroth**,  $C_{11}H_{12}O_7$  (purpurrothe Masse mit grünem Reflex), gespalten und ist ein Derivat der Phtalsäure (B. 18, 3180; B. 27, 2979).

**Harmin**,  $C_{13}H_{12}N_2O$ , und **Harmalin**,  $C_{13}H_{14}N_2O$ , die Farbstoffe von Peganum Harmala (B. 18, 400).

**Chlorophyll**, Blattgrün, ist der eisenhaltige (?) grüne Farbstoff der Pflanzen, bildet mit Stärke, Wachs etc. die Chlorophyllkörner der Zellen. Seine chemische Natur ist noch nicht genauer bekannt.

**Lackmus** ist ein blauer, aus *Rocella tinctoria* und anderen Flechten gewinnbarer, mit dem Orcein (S. 403) verwandter Farbstoff, der durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt wird (Indicator).

## XXXVIII. Eiweissarten; Thierchemie.

Eine ausführlichere Besprechung der für die Thierchemie und die physiologische Chemie wichtigen, im Thierkörper sich findenden, seither nicht erwähnten Substanzen ist hier nicht beabsichtigt, da dieselben zum grossen Theil in chemischer weniger gut als wie in physiologischer Beziehung bekannt sind.

Erwähnt seien: die Eisweisskörper, die Albuminoide, beide auch als Proteine bezeichnet, und verschiedene Körper des intermediären Stoffwechsels.

## A. Eiweisskörper (Albumine).

(Vgl. *Drechsel*, Art. „Eiweiss“ in *Ladenburg's* Neuem Handwörterbuch.)

Die Eiweisskörper bilden den wesentlichsten Bestandtheil des Organismus. Sie finden sich im Protoplasma und in allen Ernährungsflüssigkeiten des Körpers. In Lösung sind sie optisch (—) activ und diffundiren nicht durch Pergamentpapier (Colloide); sie werden meist gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäuren, durch viele Metallsalze (Kupfersulfat, Bleiessig, Quecksilberchlorid), Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und wenig Ferrocyankalium, u. s. f. Durch Kochen mit Salpetersäure werden die Eiweisskörper gelb gefärbt (Xanthoproteinreaction); mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Mercurinitrat (*Millon's* Reagens) gekocht, tritt eine rothe, mit Natronlauge und sehr wenig Kupfersulfat violette Färbung ein.

Die Eiweissarten verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (Acid- und Alkalialbuminate, s. u.).

Sie sind schwer in reiner Form zu erhalten; indess sind manche rein dargestellt worden. Sie krystallisiren nicht, mit Ausnahme des Eiweisses, welches in Hanf-, Ricinus- und Kürbissamen vorkommt (B. 15, 953) und des neuerdings krystallinisch erhaltenen Eieralbumins (B. 24, R. 469; 25, R. 173).

Die verschiedenen Eiweissarten weichen in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig von einander ab; sie enthalten: C 52,7 bis 54,5 Proc., H 6,9 bis 7,3 Proc., N 15,4 bis 16,5 Proc., O 20,9 bis 23,5 Proc., S 0,8 bis 2,0 Proc.

Eine Formel ist aus diesen Zahlen zur Zeit nicht aufstellbar. Bemerkenswerth ist der *Schwefelgehalt* des Eiweisses, dessen Bindungsform unbekannt ist; er wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien theilweise eliminirt, so dass beim Kochen von Eiweiss mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei abgeschieden wird (Schwefelprobe im Eiweiss).

Die Eiweisspräparate zeigen meist einen oft sehr beträchtlichen Aschengehalt (anorganische Salze). Es ist noch unentschieden, inwieweit derselbe einen integrierenden Bestandtheil dieser Substanzen ausmacht; jedenfalls besitzt z. B. „aschefreies Eialbumin“ wesentlich andere Eigenschaften als das gewöhnliche (B. 25, 204).

Andeutungen über die *Constitution* der Eiweissarten giebt ihr Verhalten bei der Spaltung durch Säuren (zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorür) oder durch Barytwasser. Hierbei entstehen ausser Ammoniak und Kohlensäure hauptsächlich Aminosäuren, und zwar sowohl der Fettreihe [Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, „Leucein“,  $(C_4H_7NO_2)_x$ ] (B. 19, Ref. 30), „Lysin“,  $C_6H_{14}N_2O_2$  (wahrscheinlich Diaminocaprinsäure, B. 28, 3189), wie aromatische Aminosäuren (Phenylaminopropionsäure und Tyrosin).

Erwähnenswerth ist die Hypothese, dass das Eiweiss im Wesentlichen ein Condensationsproduct des Asparaginsäurealdehyds,  $C_4H_7NO_2$  (des Leuceins, s. o.), sei (Löw).

Durch Fäulniss entstehen aus Eiweiss ausser Aminosäuren, aromatischen Säuren und Fettsäuren (z. B. Buttersäure) Indol, Skatol und Kresol; ferner die alkaloid-artigen Ptomaine, unter welchen theilweise giftig wirkende „Leichenalkaloide“ oder Toxine, z. B. Neurin und Pentamethyldiamin (= „Cadaverin“, B. 19, 2585) nachgewiesen worden sind (s. S. 205). Zusammenstellung der Ptomaine: Brieger, Archiv f. patholog. Anatomie 115, 483.

Durch den Magensaft (Pepsin) und das Pankreasenzym (Trypsin) erleiden die Eiweissstoffe bei 30 bis 40° Veränderung, und zwar werden sie durch Pepsin zunächst in **Anti-** und **Hemialbumosen**, und diese beiden dann in **Pepton** (s. u.) übergeführt, während durch Trypsin von den beiden gleichfalls zuerst entstehenden Albumosen die Antialbumose in Pepton übergeht, die Hemialbumose hingegen weitere Spaltung in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure (s. u.) zu erleiden befähigt ist. (Genauerer s. Kühne, B. 17, Ref. 79.) Die **Peptone** sind in Wasser leicht löslich, diffundiren rasch durch vegetabilisches Pergament und werden beim Er-

hitzen nicht coagulirt, auch durch die meisten Reagentien, die Eiweiss niederschlagen, z. B. Ammoniumsulfat, nicht mehr gefällt.

Die Albumosen werden durch Ammoniumsulfat noch gefällt.

Mit dem Uebergang von Albumin zu den Albumosen und von diesen zu den Peptonen nimmt das Säurebindungsvermögen (der Salzsäuregehalt) der resultirenden Salze zu, während das Moleculargewicht entsprechend sinkt und bis auf etwa 200 bis 250<sup>0</sup> heruntergeht (*Paal*, B. 27, 1827).

Durch Einwirkung von löslichen Eisensalzen auf Hühnereiweiss wie auf Pepton entstehen **Eisenalbuminat** resp. **Eisenpeptonat**, welche als *liquor ferri albuminati* bezw. *peptonati* Eisenpräparate für innerlichen Gebrauch vorstellen.

### *Eintheilung der eigentlichen Eiweisskörper:*

#### I. *Coagulable Albumine.*

A. In Wasser löslich, durch Chlornatrium nicht fällbar; coaguliren bei 70 bis 75<sup>0</sup>: Albumine. Hierhin gehören: **Eiereiweiss** (im Weissen der Vogeleier); **Serumalbumin** (Hauptbestandtheil aller Ernährungsfüssigkeiten, des Blutes, Chylus etc.); **Phytoalbumin** (in Pflanzen).

B. In Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Ueberschuss von Kochsalz fällbar; coaguliren beim Erhitzen (Fibrinogen bei 56<sup>0</sup>, die anderen bei 70 bis 75<sup>0</sup>): Globuline, nämlich: **Globulin** (in der Krystalllinse des Auges), **Fibrinogen** oder **Metaglobulin**, im Blut, Chylus etc.; **Paraglobulin**, im Blut; **Phytoglobuline** (in Pflanzen). Mit letzterem verwandt, aber durch Kochsalz nicht aussalzbar, ist das **Vitellin** (im Eidotter etc.).

#### II. *Geronnene Albumine* etc. Unlöslich in Wasser.

A. Geronnene Albumine: **Fibrin** (wesentlicher Bestandtheil des Blutgerinnsels, sofort beim Austritt aus dem Organismus sich ausscheidend); **Myosin** (aus dem Plasma lebender Muskeln sich ausscheidend); **Phytomyosin** (geronnene Eiweisssubstanz des Klebers). Die beiden letzteren lösen sich in zehnpromcentiger Kochsalzlösung und gerinnen in dieser Lösung bei 56 bis 57<sup>0</sup>.

B. Coagulat. Hierhin gehört **Syntonin**, **Acidalbumin**, unlöslich in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, durch Neutralisation fällbar, nicht durch Hitze.

C. **Alkalbuminat**. In Alkali löslich, durch Säuren daraus fällbar, in Wasser und Salzen unlöslich.

Vielleicht gehört hierhin das **Legumin** der Pflanzen.

#### III. *Zusammengesetzte Albumine (Nucleoalbumine).*

A. **Caseïne**. Kommen ausschliesslich in der Milch vor. Unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure oder Kaliumcarbonatlösung, durch Kochen nicht fällbar. Es ist in der Milch durch Alkali gelöst, wird durch Säure ausgeschieden und

gerinnt.  
Käse. I  
Sp  
B.  
C.  
Blutkörp  
Vereinig  
hämogl  
Reductio  
bildet d  
Alle dre  
sie könn  
(C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>  
etwas K  
schen, r  
Alkali t  
enthalte  
Hämogl

N  
Zellkern  
Hefezell  
Mineral  
esterart  
beim K  
Eiweiss  
xanthin  
sind se  
letztere  
D  
eiweiss

D  
Album  
ziehun  
theile.  
überge  
lation

1  
welche  
Lösun

gerinnt durch Zusatz von Lab (Kälbermagen) als (schwerer löslicher) Käse. Hinterlässt bei der Verdauung Nucleïn.

Spaltung von Caseïn mit Salzsäure führt u. a. zu Lysin (S. 539).

B. Nucleo-Albumine (siehe unten „Nucleïne“).

C. Hämoglobine. Das Hämoglobin ist der Farbstoff der rothen Blutkörperchen. Liefert durch Spaltung Eiweiss und Hämatin (s. u.). Vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (in der Lunge z. B.) zu Oxyhämoglobin, welches im Organismus, wie im Vacuum oder durch Reductionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgibt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, Kohlenoxydhämoglobin. Alle drei Verbindungen besitzen charakteristische Absorptionsspectra; sie können in der Kälte krystallisirt erhalten werden. — Hämin, ( $C_{32}H_{30}N_4FeO_3, HCl?$ ), entsteht durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz auf Oxyhämoglobin in charakteristischen, mikroskopischen, rothbraunen Krystallen (empfindlicher Nachweis von Blut). Mit Alkali bildet es Hämatin, ( $C_{32}H_{32}N_4FeO_4?$ ), ein dunkles, 8 Proc. Eisen enthaltendes Product, welches auch durch spontane Zersetzung von Hämoglobin entsteht.

Nucleïne. Die Nucleïne sind ein wichtiger Bestandtheil der Zellkerne, z. B. der Eiterzellen, der kernhaltigen Blutkörperchen, der Hefezellen etc. Weisse Massen, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Enthalten Phosphorsäure in esterartiger Bindung. Einige, als Nucleo-Albumine bezeichnet, zerfallen beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung von Eiweiss, Phosphorsäure und einer „Nucleïnbase“, wie Adenin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthin (s. B. 26, 2753). Einige Nucleïnarten sind schwefelfrei, andere (die Nucleo-Albumine) enthalten Schwefel; letztere geben bei der Spaltung Tyrosin.

Dem Nucleïn ähnlich ist das Product der Coagulation von Hühner-eiweiss durch Metaphosphorsäure.

## B. Albuminoide.

Die Albuminoide sind als die nächsten Abkömmlinge der Albumine zu betrachten und stehen zu denselben in naher Beziehung. Sie sind meist organisirt und wichtige Gewebsbestandtheile. Sie werden zum Theil durch Kochen mit Wasser in Leim übergeführt (leimgebende Substanzen). Durch trockene Destillation liefern sie das Thieröl (S. 494). Hierhin gehören:

1. Glutin, Knochenleim (in reiner Form Gelatine), welcher durch die bekannte Fähigkeit, beim Erkalten seiner Lösung Gallerte zu bilden, charakterisirt ist, bildet sich beim

Kochen des sog. Knochenknorpels (Osseïn), Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse etc. (der sog. *Collagene*) mit Wasser.

Glutin wird, entgegen den Eiweissen, aus wässriger Lösung durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt. Gerbsäure fällt Leimlösung und vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des Organismus zu wasserunlöslichen Verbindungen (Gerben der Haut; Leder). Ueber Glutinpeptonsalze s. B. 25, 1202.

Bei der Spaltung des Knochenleims durch Kochen mit Säuren entstehen Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

2. **Mucin, Schleimstoff**, in den schleimigen Secreten etc., ist schwefelfrei.

3. **Keratin, Hornstoff**, bildet die Epidermis, Nägel, Haare etc. Enthält Schwefel. Wird vom Magensaft nicht angegriffen.

4. **Elastin** bildet die elastischen Bänder des Organismus. Schwefelfrei. Giebt mit Schwefelsäure Leucin.

5. Auch die S. 307 erwähnten *Enzyme* (ungeformten *Fermente*): Diastase, Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. a. gehören hierhin.

6. Das **Chitin**, der Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere, z. B. der Krebschalen, unterscheidet sich von Keratin durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, und liefert beim Kochen mit Säuren ein Glucosamin, das Ammoniakderivat eines Kohlenhydrats (S. 299; B. 17, 241; 27, 120).

### C. Körper des intermediären Stoffwechsels.

1. *Gallensäuren*. In der Galle finden sich die Natriumsalze der **Glycocholsäure**,  $C_{26}H_{43}NO_6$ , und der **Taurocholsäure**,  $C_{26}H_{45}NSO_7$ . Beide zerfallen durch Alkalien unter Bildung von **Cholsäure**,  $C_{24}H_{40}O_5$ ,  $= C_{21}H_{32}(OH)(CO_2H)(CH_2.OH)_2$ , einerseits, und von Glycocoll resp. Taurin andererseits.

2. Die Galle enthält verschiedene Farbstoffe: **Bilirubin**, **Biliverdin**, **Bilifuscin** etc. Sie stehen anscheinend in einfacher Beziehung zum Blutfarbstoff (Formel des Bilirubins:  $C_{32}H_{36}N_4O_6$ ; siehe B. 17, 2267).

3. **Cholesterine**,  $C_{26}H_{43}.OH$  ( $C_{27}H_{44}O?$ ), in zahlreichen Arten bekannt, bilden perlmutterglänzende, fettige Blättchen und sieden unzersezt. Sie sind enthalten im Blut, in der Galle und der Nerven-substanz; auch in vegetabilischen Fetten. Einwerthige Alkohole.

4. **Lanolin, Wollfett**, besteht aus Fettsäureestern des Cholesterins. Es ist ein wichtiges Salbenfett und von anderen Fetten dadurch verschieden, dass es von der Haut aufgenommen wird und Wasser zu binden vermag.

5. **Cerebrin**,  $C_{17}H_{33}NO_3$ , ist ein wesentlicher Bestandtheil des Nervenmarks.

6.  
der Nerv  
wachsäh-  
quellend  
Cholin,  
daher a  
Wasserst  
säurerest  
in esters

6. **Lecithin**,  $C_{42}H_{84}NO_9P$ , ist ein charakteristischer Bestandtheil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters etc. Krystallisirbare, wachsähnliche Masse, in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufquellend, in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt durch Verseifung in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure und Palmitinsäure und ist daher als Glycerin aufzufassen, in welches an Stelle von je einem Wasserstoffatom ein Palmitinsäure-, ein Oelsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten sind; welcher letzterer seinerseits noch mit Cholin in esterartige Verbindung getreten ist.