

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, krystallisirende 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 Nitroverbindungen (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).

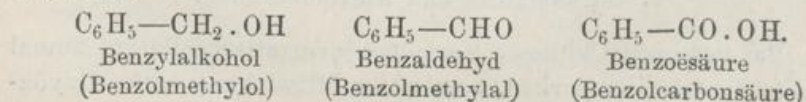
XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

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 ergiebt 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:



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^o, 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 .

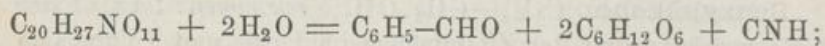
Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. 22, 1).

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^o; Spec. Gew. (15^o) 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 Natriumbisulfit; 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:

α -Benzaldoxim, *Benzantaldoxim*, $C_6H_5-CH:N.OH$. Aus Benzaldehyd und Hydroxylamin; Sm.-P. 35°. Lässt sich durch Salzsäure in das isomere β -Benzaldoxim, *Benzsynaldoxim*, Sm.-P. 125°, überführen, das im Gegensatz zum Ausgangsproduct leicht durch Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht und beim Ueberhitzen wieder die α -Verbindung liefert. Beide Oxime sind structuridentisch, aber stereoisomer (Stickstoffisomerie). Vgl. S. 154; ferner *Hantzsch*, B. 24, 15, 3481.

Benzalazin, $C_6H_5.CH=N-N=CH.C_6H_5$, 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 $N_2[:CH.C_6H_5]_3$, 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 Dihydrobenzoësäure 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-Nitrozimmtsäure (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 *Toluylaldehyd*, $C_6H_4(CH_3)-CHO$, 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 *zweiwerthiger* Aldehyd ist z. B. *Terephthalaldehyd*, $C_6H_4(CHO)_2(1:4)$.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5-CH=CH-CHO$, ist der Hauptbestandtheil des Zimmtöls (*Persea Cinnamomum*) und lässt sich daraus vermittelst 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 essigsäurem mit benzoësäurem 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 („*Hypnon*“).

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

$C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{cases}$	$\begin{matrix} o \\ m \\ p \end{matrix}$	Saligenin Oxybenzylalkohol	$C_6H_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{cases}$	$\begin{matrix} o \\ m \\ p \end{matrix}$	Salicylaldehyd Oxybenzaldehyd
$C_6H_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{cases}$	p	Anisalkohol	$C_6H_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{cases}$		Anisaldehyd
$C_6H_3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{cases}$	$\begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix}$	Vanillinalkohol	$C_6H_3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{CHO} \end{cases}$	$\begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix}$	Protocatechualdehyd
$C_6H_3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CHO} \end{cases}$	$\begin{matrix} (4) \\ (3) \\ (1) \end{matrix}$	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), Dioxycbenzol, 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° wird das CH_3 unter Bildung von Protocatechualdehyd abgespalten.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenroh Zucker 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-, Amidverbindungen, 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.