

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.

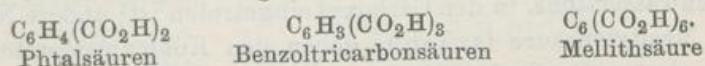
So leiten sich z. B. von der Benzoësäure ab:

$C_6H_4Cl.CO_2H$, 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.

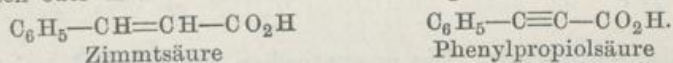
Die homologen Säuren zeigen unter einander nicht jene stufenweisen Aenderungen der physikalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Constitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder der *Nitrile*, z. B. der Benzoësäure das Benzonitril, $C_6H_5.CN$, 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*, $CO.OH$, 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 Oxysäuren, 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.

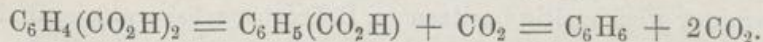
Nomenclatur. Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe etc.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure („o. N.“ vgl. S. 27: Benzendimethyldisäure). Manche Namen, z. B. Xylylsäure (siehe Tab. S. 424), sind abgeleitet vom Namen des 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_6H_5 aromatische Säuren ableiten kann, z. B.:

CH_3-CO_2H , Essigsäure; $C_6H_5-CH_2-CO_2H$, 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, $C_6H_5-C \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CO_2H \end{matrix}$, als α -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 Polycarbonensäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, $C_6H_4(OH).CO_2H$. 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.

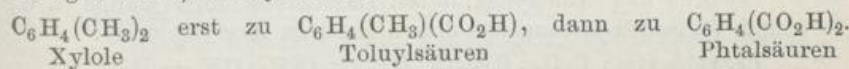
A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 411).

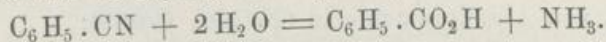
2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- etc. -gruppen, Hydroxyl 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



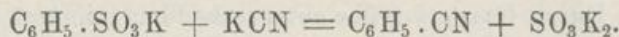
Jedoch verhalten sich die drei Classen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die Para-, dann die Meta-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydirt, die Ortho-Verbindungen aber werden dadurch leicht zu energisch (s. S. 342) angegriffen („verbraunt“). 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

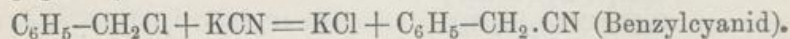
die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 117) entstehen] (*Merz*):



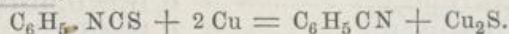
Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen etc. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 349).

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:



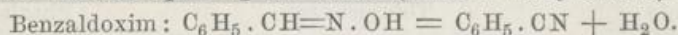
b) Aus den *Senfölen* durch Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub (*Weith*):



c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$).

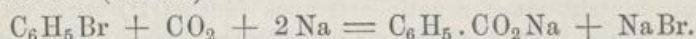
d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotirt und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer'schen* Reaction“ gegen Cyan ersetzt (s. S. 377); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile überführt und diese nach b) bzw. c) behandelt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittelst Acetylchlorid):

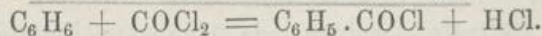


4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von *Kohlensäure* auf *Monobrombenzol* etc. bei Gegenwart von Natrium entsteht *Benzoesäure* etc. (*Kekulé*):

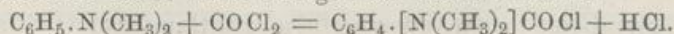


b) Durch Einwirkung von *Phosgen*, COCl_2 , oder auch *Kohlensäure*, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von *Aluminiumchlorid* (*Friedel, Crafts*):

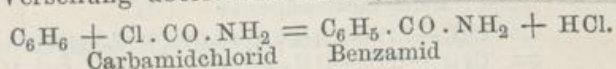


Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (siehe Benzophenon).

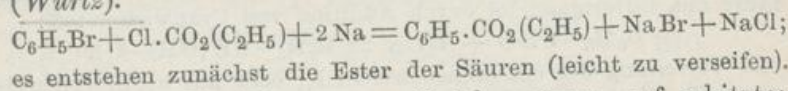
Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine*:



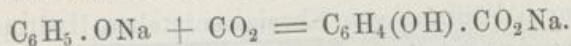
c) Durch Einwirkung von Carbamidchlorid, $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}$, auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Säureamide*, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, A. 244, 29):



d) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von bromirten Benzolen und Chlorkohlensäureester (S. 278) (*Wurtz*).



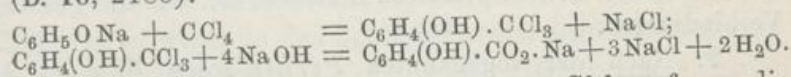
e) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitztes Phenolnatrium entstehen Phenolsäuren (*Kolbe*; s. S. 432):



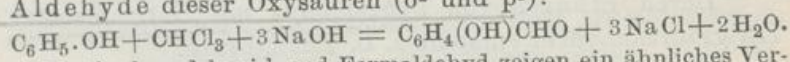
Bei mehrwerthigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonatlösung (B. 13, 930).

Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. 10, 2185):

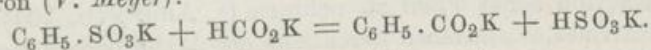


Analog entstehen bei Verwendung von Chloroform die Aldehyde dieser Oxysäuren (o- und p-):



Methylenchlorid und Formaldehyd zeigen ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der Sulfosäure-Salze mit Ameisensäurem Natron (*V. Meyer*):



5. Acetessigester-, Malonestersynthesen etc.

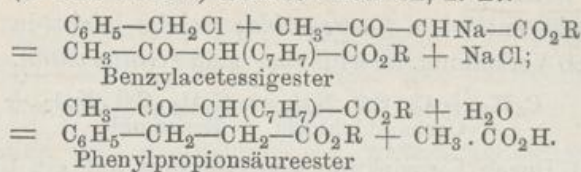
a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natriummalonsäureester s. S. 338.

b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester etc. aus Bernsteinsäureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 337.

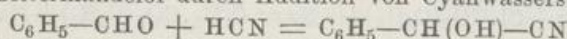
c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. S. 423.

d) Auf in der Seitenkette substituirte Halogenderivate, z. B. Benzylchlorid, reagirt Acetessigester genau wie in der Fettreihe, unter Bildung von complicirteren Ketonsäuren,

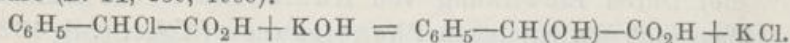
welche wieder entweder „Säurespaltung“ oder „Ketonspaltung“ (S. 236 u. 237) erleiden können, z. B.:



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 α -Chlorphenylessigsäure (B. 14, 239, 1965):



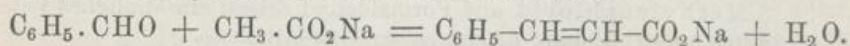
7. Durch Fäulniss von Eiweiss entstehen Hydroparacumar-säure, Hydrozimmtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

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.

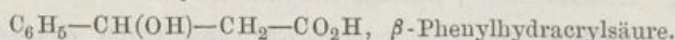
2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaction* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

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).

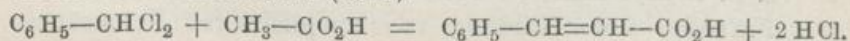
Intermediär entstehen durch eine der „Aldolcondensation“ (S. 142) ähnliche Reaction Oxyssäuren, z. B. hier:



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*):



U e b e r
über die einbasischen

1. Einwerthige gesättigte Säuren		Sm.-P.
C ₇	Benzoësäure	C ₆ H ₅ -CO ₂ H 121
C ₈ H ₈ O ₂	Phenyllessigsäure	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CO ₂ H 76
	o-, m-, p-Toluylsäure	C ₆ H ₄ -CH ₃ -CO ₂ H (o- 102
		(m- 110
(p- 180		
C ₉ H ₁₀ O ₂	Hydrozimmtsäure	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H 49
	Hydratropasäure	C ₆ H ₅ -CH-CH ₂ -CO ₂ H Oel
	Alphaxylsäuren	C ₆ H ₄ <C ₆ H ₅ -CO ₂ H (o- 89
		(m- 61
(p- 91		
C ₉ H ₁₀ O ₂	Aethylbenzoësäure	C ₆ H ₄ <C ₂ H ₅ -CO ₂ H (o- 68
	(m- 112	
	(p- 106	
	Mesitylsäure . . . (1, 3, 5)	
Xylylsäure (1, 2, 4)	C ₆ H ₃ <(C ₆ H ₅) ₂ 126	
Paraxylylsäure . . . (1, 3, 4)		
103		
C ₁₀	Cuminsäure (1, 4, iso- etc.)	C ₆ H ₄ <C ₃ H ₇ -CO ₂ H 116
2. Einwerthige ungesättigte Säuren		
C ₈ H ₈ O ₂	Zimmtsäure	C ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ H 133
	Atropasäure	C ₆ H ₅ -C<C ₆ H ₅ -CO ₂ H 106
C ₉	Phenylpropionsäure	C ₆ H ₅ -C≡C-CO ₂ H 130
6. Ungesättigte Phenolsäuren		
C ₈ H ₈ O ₃	Cumarsäure (o-, p-)	C ₆ H ₄ <C ₆ H ₅ -CH=CH-CO ₂ H (o- 208
	etc.	(p- 206

1) 1, 3, 5 etc., CO₂H in 1.

s i c h t
aromatischen Säuren

3. Zweiwertige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
C ₇ H ₆ O ₃	Salicylsäure (1, 2)	C ₆ H ₄ <C ₆ H ₃ (OH)-CO ₂ H (o- 155
	[m-, p-Oxybenzoësäure]	(m- 200
(p- 210		
C ₈	Anissäure (1, 4)	C ₆ H ₄ (O-CH ₃)-CO ₂ H 184
	Oxytoluylsäuren	C ₆ H ₃ (CH ₃)<C ₆ H ₃ (OH)-CO ₂ H -
etc.		
C ₉	Hydroparacumarsäure (1, 4)	C ₆ H ₄ <C ₆ H ₃ (OH)-CH ₂ -CO ₂ H 128
	Tyrosin (1, 4)	C ₆ H ₄ <C ₆ H ₃ (OH)-CH ₂ -CH<C ₆ H ₃ (NH ₂)-CO ₂ H -
etc.		
4. Zweiwertige ges. Alkohol- und Ketonsäuren		
C ₈	Mandelsäure	C ₆ H ₅ -CH(OH)-CO ₂ H 118
C ₉	Tropasäure	C ₆ H ₅ -CH<C ₆ H ₅ (OH)-CO ₂ H 117
C ₈	Benzoylameisensäure	C ₆ H ₅ -CO-CO ₂ H 65
C ₉	Benzoylessigsäure	C ₆ H ₅ -CO-CH ₂ -CO ₂ H 103
5. Drei- und mehrwertige Phenolsäuren		
C ₇	Protocatechusäure (1:3:4)	C ₆ H ₃ (OH) ₂ (CO ₂ H) 199
	Vanillinsäure	C ₆ H ₃ (OH)(O-CH ₃)(CO ₂ H) 207
C ₈	Oracellinsäure	C ₆ H ₂ (CH ₃)(OH) ₂ (CO ₂ H) 178
	Galussäure	C ₆ H ₂ (OH) ₃ (CO ₂ H) 222
C ₇	Tannin	C ₁₄ H ₁₀ O ₅ -
	Chinasäure	C ₈ H ₄ (OH) ₃ (CO ₂ H) 162
etc.		

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.

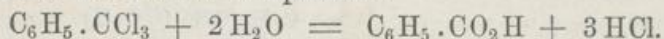
Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimmtsäure und Atropasäure (analog β - und α -Chloracrylsäure, vgl. a. S. 179).

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 Preiselbeeren. 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 Kohlensäure. Verwendung in der Medicin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön krystallisirende Salze, z. B. Kaliumbenzoat,

$C_6H_5 \cdot CO_2K + \frac{1}{2}H_2O$, 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 Hexanaphtencarbonsäure (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 Sulfocyanammonium. 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*-Cyantoluols dargestellt (A. 258, 9). — Isomer ist die

2. **Phenylessigsäure**, *α -Toluylsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*Cannizzaro* 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyankalium, wobei zunächst **Benzylcyanid**, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ (S.-P. 232°, s. S. 420), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76°, S.-P. 262°.

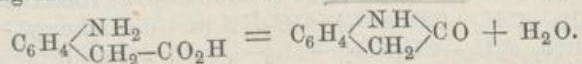
Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 423).

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, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown CO \end{matrix} C.OH$ (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 Anhydroegonins (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*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ (Xylolcarbonsäuren). 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 α - oder β -Derivate der Propionsäure sein.

Die β -*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, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown CHBr-CHBr-CO_2H \end{matrix}$, zum

Indigo in naher Beziehung steht (s. diesen). Derivate der Hydrozimmtsäure sind auch die *Phenyl- α -amidopropionsäure* (*Phenylalanin*), $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$, und die *Phenyl- β -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 a

perma

Aldeh

Oxyda

siedet

I

1

dorff

Darst

leicht

mit K

gespa

Liefer

säure

den E

1

Zimm

(vgl.

Sm.-P

liche

darste

sprich

existir

zimm

Allozi

darstellbar sind, und von denen die erstere bei der Fäulniss des Eiweisses, wie beim Keimen von z. B. *Lupinus luteus* entsteht.

Die isomere *o*-Amidohydrozimmtsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam“ (s. o.), Hydrocarbostyryl, C_9H_9NO , ein Chinolinderivat, über.

Die α -Phenylpropionsäure, Hydratropasäure, $C_6H_5-CH(CH_3)-CO_2H$, wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (S. 432) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

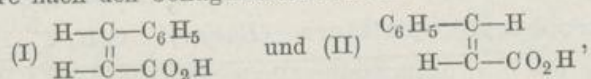
Cuminsäure, *p*-Isopropylbenzoësäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten (jenes Oel enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminol s. S. 414). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im thierischen Organismus. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet 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 „*Isoszimmtsäure*“, Sm.-P. 57°, welche schon durch längeres Liegen in Allozimmtsäure übergeht. *Liebermann*, B. 23, 24, 25, 27, 2037;

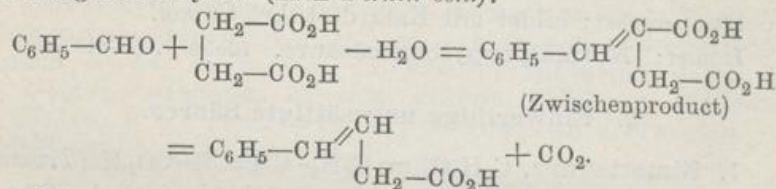
ferner B. 23, 3130; A. 287, 1. Vom Zimmtsäuredibromid sind zwei optisch active Modificationen bekannt (B. 26, 1659).

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 Carbostyryl (= α -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 α -Toluylsäure.

3. (γ)-**Phenylisocrotonsäure**, $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsäurem Natron und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):



Interessant wegen ihres Uebergangs in α -Naphthol (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*), $C_6H_4 \begin{array}{l} NO_2 \\ \diagdown \\ C \equiv C - CO_2H \end{array}$, 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_2 932
~~ON~~ ~~IN~~ ~~NH~~
~~1000~~



00K
 1000

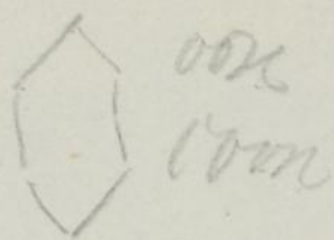
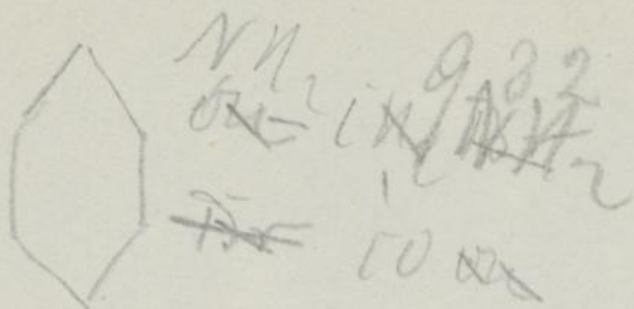
500 : 932
 = 50 : 93
 100 : 186
 H.

84
 6
 84
 164
 3
 492

1) 200, + 30, Anhydr.

2) 200, + 16, H_2O_4 + 20, Wasser

3) 180 + 200, As salzyl



500

9

84

6

84

164

3

492

500 : 932

= 50 : 93

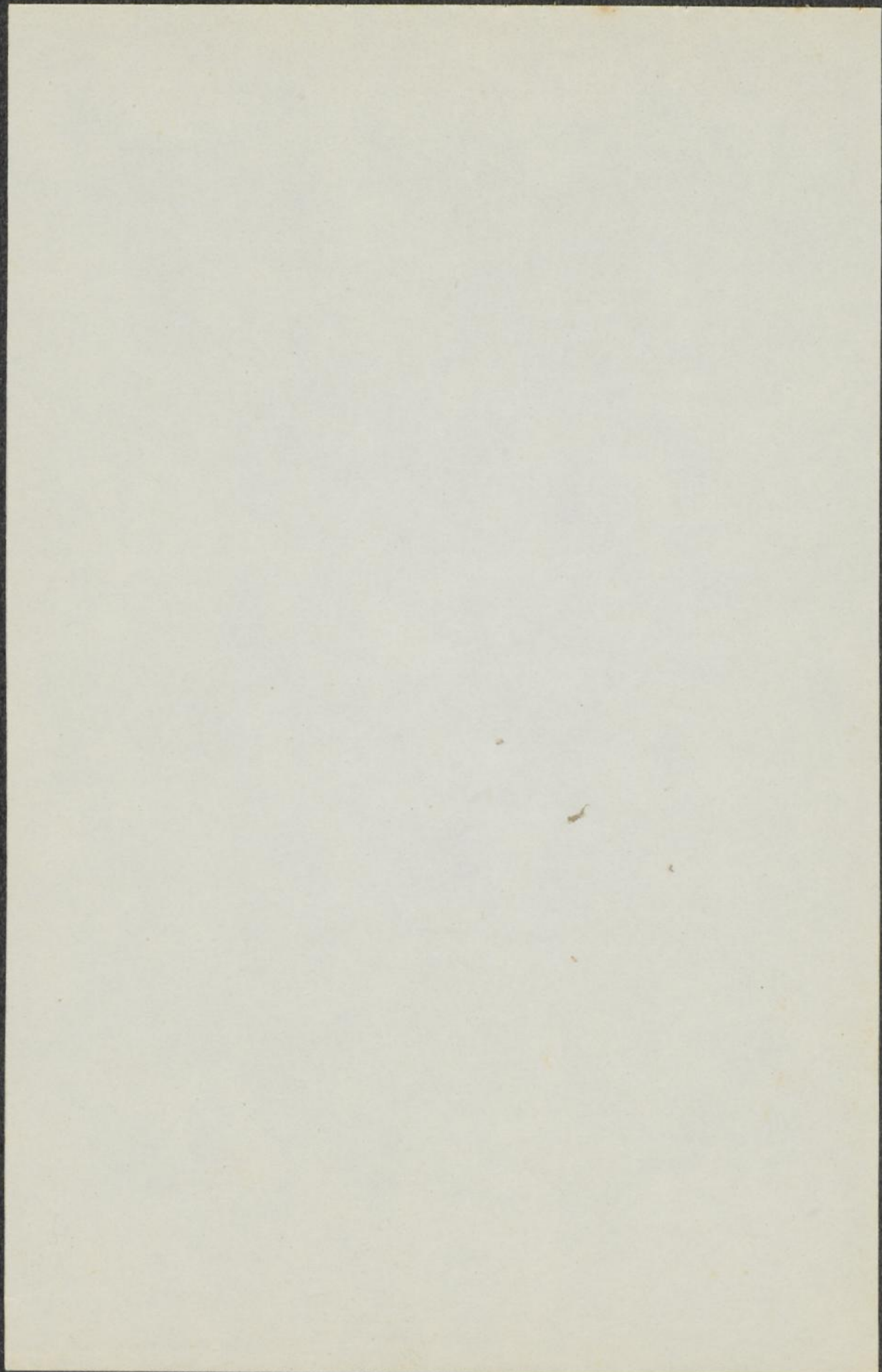
100 : 186

||

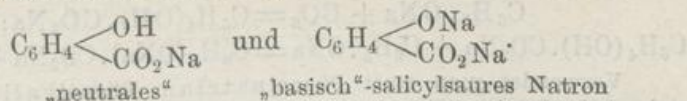
1) 200, + 30, Anhydr.

2) 200, + 16, H_2PO_4 + 20, Vanil

3) 180 + 200, As. salicyl



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° 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, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$.

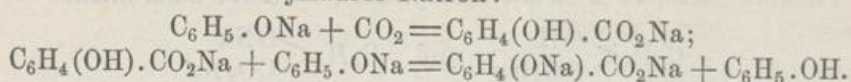
1. Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure ($\text{CO}_2\text{H}:\text{OH} = 1:2$).

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° (Kolbe, Ann. 113, 125; 115,

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-Oxybenzoësäure. 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-oxybenzoësäures 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, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{ONa}$ (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**“, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COONa} \end{smallmatrix}$ (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-Oxybenzoësäure** resultirt aus m-Amidobenzoësäure durch Diazotirung, besser aus m-Sulfobenzoësäure durch Kalischmelze. Mikroskopische Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht.

3. **p-Oxybenzoësäure**. Monokline Prismen (+1 H₂O). Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung nicht. Ihr Methyläther, die

Anissäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, wird durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure 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 in

P
enthalt
Flache

1.

kommt
Cumari

2.

Fäulnis

C₆

findet

krank

Horn

verda

S

tralis

D

S. 417

Alkoh

Seiten

dation

S

der F

zuglei

produ

barke

den P

liche

als Al

Säure

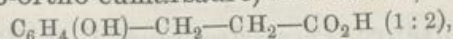
zufolge der Esterificirung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Uebergang in Anisol s. S. 396.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylelessigsäure, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulniss von Eiweiss beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

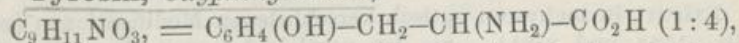
1. **Hydro-ortho-cumarsäure**, *Melilotsäure*,



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 halogensubstituirten 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, $C_6H_5-CH(OH)-CN$ (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 Phenylessigsäure (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**, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2.OH \\ < CO.OH \end{matrix}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid**, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_2 \\ < CO \end{matrix} O$, übergeht. Letzteres ist ein γ -Lacton (s. S. 226); es entsteht durch Reduction der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimirbar.

3. **Tropasäure**, $C_9H_{10}O_3$, = $C_6H_5-CH \begin{matrix} < CH_2.OH \\ < CO_2H \end{matrix}$, 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 α -Phenyl- β -oxypropionsäure und existirt in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modificationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differiren.

Von den *Phenyl- α -oxypropionsäuren* heisst die α -Verbindung, $CH_3-C(OH)(C_6H_5)-CO_2H$, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β -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 Benzoylcyanid,

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CN$ (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*-Nitrobenzoylcyanid dargestellt), liefert bei der Reduction die

o-Amidobenzoylameisensäure, *Isatinsäure*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot CO_2H$ (weisses Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (*Lactim*) *Isatin*, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot C \cdot (OH)$ (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*-Aldehydbenzoësäure, *Halbaldehyd der Phtalsäure*, $C_6H_4(CHO)COOH$, 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* (ν und α) und *Resorcylsäuren* (α , β , γ).

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 (*Rocella*) vorkommt.

Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

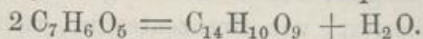
Trioxybenzoësäuren.

Gallussäure, $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3(CO_2H) [CO_2H:(OH)_3 = 1:3:4:5]$, 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 H₂O), 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**, $C_7H_3O_5Bi + 2H_2O$, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Isomer ist die **Pyrogallolecarbonsäure** (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 Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten:



Es ist also ein Anhydrid der Gallussäure: „*Digallussäure*“.

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, C₇H₁₂O₆, der Chinarinde, Kaffeebohnen etc. ist eine Hexahydrotetraoxybenzoësäure, C₆H₄.H₆.(OH)₄CO₂H. Weisse Prismen. Optisch activ. Daneben ist auch eine inactive Modification bekannt.

6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

Oxyzimmtsäuren.

Cumarsäuren, C₆H₄(OH)-CH=CH-CO₂H.

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 (β -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, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{O}-\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix}$, 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°, S.-P. 290°. In Alkohol und Aether wie in heissem Wasser leicht löslich.

Isomerien in der Cumarsäurereihe: *Fittig, A. 216, 119, 170.*

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, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$, bildet prächtige, lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P. 128° , S.-P. 284° . Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen (siehe Fluoresceïn).

Phtalimid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} NH$, 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 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$, zu besitzen, indem es z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5)_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$, Phtalophenon (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phtalid.

2. **Isophthalsäure** (1:3) wird aus Metaxylol 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 Terpentinöls 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 Maleïnsäure (vgl. A. 245, 130). Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den hydrirten Terephtalsäuren.

Bekannt sind bis jetzt von **Hydrophthalsäuren** (A. 269, 147): fünf *Dihydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), vier *Tetrahydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), zwei *Hexahydrosäuren* (beide stereoisomer); von **Hydrotereptalsäuren** (A. 258, 1): fünf *Dihydro-*, drei *Tetrahydro-* und zwei *Hexahydrosäuren*, 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 α -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 eliminirt; 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 Phthalsäure durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich trans-*A* 3,5-Dihydrophthalsäure (Bezeichnungsweise s. S. 333), welche durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis-*A* 3,5-Säure übergeht. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Alkali *A* 2,6-Dihydrosäure (vgl. indess B. 27, 3496). Durch Behandeln des Dihydrobromids der letzteren Säure mit alkoholischem Kali entsteht *A* 2,4-Dihydrosäure, deren Anhydrid beim Erhitzen endlich das Anhydrid der *A* 1,4-Dihydrosäure liefert. Sämmtliche Dihydrophthalsäuren geben Anhydride mit Ausnahme der trans-*A* 3,5-Säure, welche sich darin wie Fumarsäure verhält.

Die hydrirten Phthalsäuren 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 *Hydroisophthalsäuren* sind zwei stereoisomere Hexahydrosäuren durch Reduction der Isophthalsäure erhalten worden (A. 276,

260).
aus D
wies
Hexan

produ
wende
Sulfo

durch

säure
mang

tische

= C₆
säure
essig
Hydr
in Su

C₆H₂
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 Fettreihe (s. S. 337). Hierdurch ist aufs Neue bewiesen, dass die Hexahydrobenzolcarbonsäuren nichts anderes als Hexamethylenderivate sind.

Von den Phthalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsproducte, z. B. Di- und Tetra-chlor- und -bromphthalsäuren (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Oxyphthalsäuren, Sulfophthalsäuren etc. ab.

Homolog sind die

Homophthalsäuren, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, ferner die

o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, welche

durch Oxydation des Tetrahydronaphtalins entsteht und welcher eine o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H})$, entspricht.

Phthalonsäure, $C_6H_4(\text{CO}_2\text{H})-\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Phenylglyoxylcarbonsäure, entsteht durch geeignete Oxydation des Naphtalins mit Permanganat und giebt bei weiterer Oxydation Phthalsäure.

Oxyphthalsäuren.

1. Die sechs Oxyphthalsäuren, $C_6H_3(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$, haben theoretisches Interesse (s. S. 330).

2. Dioxyterephthalsäure, Hydrochinon-p-dicarbonsäure, $C_8H_6O_6$, $= C_6H_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, 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-terephthalsäure, $C_6H_2 \cdot (\text{H}_2) \cdot (\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 338). Constitution: B. 22, 2168; 24, 2887; 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 Diketohexamethylen, S. 407, über.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die Hemipinsäure; ihr Halbaldehyd die Opiansäure, die zugehörige Alkoholsäure die Meconinsäure, $C_6H_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})$, — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Constitution der Opiansäure vergl. übrigens B. 19, 2275.

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 nitirt, 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.

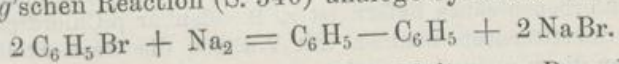
5. Weiter können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppieren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, dass sie mit diesen gewissermaassen verschmolzen sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXX etc.). Treten so ein Benzol- und ein Tetramethylenring zusammen, so gelangt man zum Inden (Gruppe 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° , S.-P. 254° .

Diphenyl wird durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydirt, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoffatom fortoxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionsformel des Diphenyls zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5$.