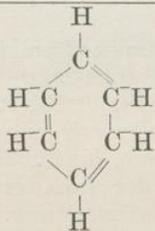
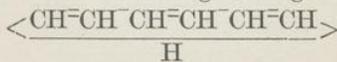


## Aromatische Körper.

Wir gelangen nun zu einer Reihe von Körpern, welche in ihrem Verhalten viele gemeinsame, von den bis jetzt betrachteten Verbindungen, welche man gewöhnlich Fettkörper nennt, verschiedene Eigenthümlichkeiten zeigen und daher getrennt von denselben abgehandelt werden können. Sie sind im Durchschnitt kohlenstoffreicher als die Fettkörper, geben bei Zersetzungen als Hauptproduct stets wieder einen in diese Klasse gehörigen Körper, können ohne tiefgreifende Zersetzung des Molecüls nicht in Fettkörper übergeführt werden, ebenso wie jene im Allgemeinen ohne tiefgreifende Zersetzungen in diese nicht verwandelt werden können.

Sie leiten sich alle, ebenso wie die Fettkörper vom Grubengas, von einem Kohlenwasserstoff her, der  $C_6H_6$  zusammengesetzt ist, also in die Klasse  $C_nH_{2n-6}$  gehört. Ueber die Constitution dieses Körpers herrscht jetzt allgemein die Ansicht, dass die sechs Kohlenstoffe abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander haften, und dass der letzte Kohlenstoff wieder an den ersten gebunden ist, dass sie also eine geschlossene ringförmige Kette bilden:

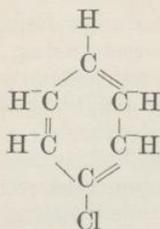


oder:

Dieser Kohlenwasserstoff heisst Benzol. Mit jedem Kohlenstoff ist also ein Wasserstoffatom verbunden. Der Ring kann nicht durch einfache Reactionen gelöst werden, wohl aber können die doppelten Bindungen in einfache verwandelt, also an jeden Kohlenstoff noch ein einwerthiges Atom angeschoben werden.

Die sechs im Benzolring befindlichen Wasserstoffe sind natürlich ebenso des Austausches fähig, ja bei weitem leichter, als die des Grubengases.

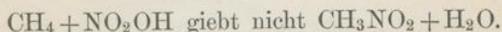
Ersetzen wir zum Beispiel ein H durch Cl, so erhalten wir  $C_6H_5Cl$ :



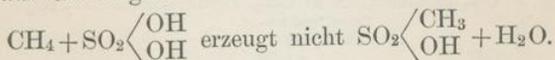
Dieses Chloratom ist, an welchem Kohlenstoff auch immer es seine Stellung einnimmt, in gleicher Weise von den fünf Wasserstoffatomen umgeben, überall hat es dieselbe Stellung, es ist daher nur eine Verbindung  $C_6H_5Cl$  möglich. Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Chlors ein Hydroxyl OH in den Benzolring eintritt:  $C_6H_5(OH)$ ; oder die Amidogruppe  $NH_2$ :  $C_6H_5(NH_2)$ ; oder auch ein Methyl:  $C_6H_5(CH_3)$ ; oder endlich ein Carboxyl  $COOH$ :  $C_6H_5(COOH)$ . Sobald also in der Benzolkette nur ein H vertreten ist durch irgend ein einwerthiges Element, oder irgend eine einwerthige Atomgruppe, diese mag in sich noch so complicirt sein, so ist stets nur eine Verbindung möglich.

Eine chemische Charaktereigenthümlichkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe (und ihrer Derivate), welche diese von den Kohlenwasserstoffen der Fettkörper (und deren Derivaten) scharf trennt, wollen wir hier schon erwähnen. Wir haben bei den Fettkörpern die Beobachtung gemacht, dass der Wasserstoff nur schwer sich direct durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen liess. Das Chlor, und allen-

falls das Brom vermögen den Wasserstoff zu verdrängen und an seine Stelle sich zu lagern. Man ist eben genöthigt, der Chloride, Bromide, Jodide, oder eines Salzes der primären Schwefelsäureäther sich zu bedienen, um neue Derivate zu erhalten. Namentlich, und gerade das ist das am meisten Hervorzuhebende, vermögen weder Schwefelsäure noch Salpetersäure auf die Fettkörper so einzuwirken, dass sie den Wasserstoff derselben mit ihrem eigenen Hydroxyl zu Wasser sich vereinigen, und alsdann den Säurerest (d. h. die Säure minus Hydroxyl) als einwerthige Atomgruppe an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs anlagern lassen. Also die Salpetersäure wirkt nicht in der Art auf Grubengas ein, dass neben Wasser der Körper  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , Nitromethan, entsteht:

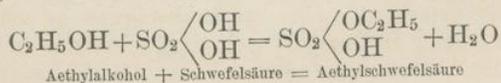


Ebenso wenig wirkt die Schwefelsäure nach folgender Richtung auf Grubengas:



Zwar sind uns sowohl Nitromethan als auch der in der zweiten Gleichung bezeichnete Körper, die Methylsulfonsäure, bekannt, sie entstehen jedoch in ganz anderer Reaction, ersteres durch Einwirkung von salpétrigsaurem Silber auf Jodmethyl, letzteres durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammonium auf Jodmethyl.

Anders verhalten sich jedoch die aromatischen Stoffe. Hier kann der Wasserstoff sehr leicht durch die Reste von Schwefelsäure und Salpetersäure ausgetauscht werden, und wir erhalten so direct die Sulfonsäuren und Nitroverbindungen. Bei den Fettkörpern wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole ein, zusammengesetzte Aether bildend. Es ist aber der wesentliche Unterschied zwischen den nach dieser Reaction entstehenden zusammengesetzten Aethern und den Sulfonsäuren und Nitrokörpern, dass in den ersteren Schwefel und Stickstoff nicht direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind, sondern dass ihre Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, während bei den letzteren gerade diese directe Bindung statt hat. So geben z. B.:

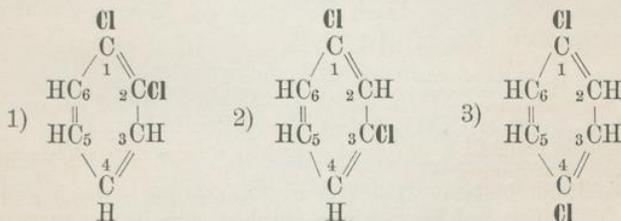




Manche Benzolderivate liefern auch mit salpetriger Säure (oder den Aethern derselben) Verbindungen, in welchen ein H des Benzolkernes durch den Rest der salpetrigen Säure, die Gruppe NO, ersetzt ist. Diese Verbindungen heissen Nitrosoverbindungen (s. S. 45). Durch Salpetersäure werden sie zu Nitroverbindungen oxydirt.

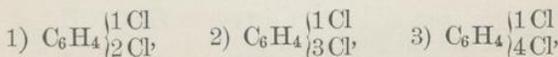
Es gibt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Hydroxybenzol, nur ein Amidobenzol, nur ein Nitrobenzol, eine Benzolsulfonsäure, ein Methylbenzol, ein Carboxylbenzol.

Anders ist schon das Verhältniss, wenn zwei H des Benzols durch zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind. Hier hat die gegenseitige Stellung der beiden substituierenden Elemente grossen Einfluss auf die Natur des entstehenden Körpers. Nehmen wir den einfachsten Fall an, dass zwei Chlor in das Benzol für zwei H eingetreten sind, so haben wir die drei Fälle:



also: 1) CCl . CCl . CH . CH . CH . CH  
 2) CCl . CH . CCl . CH . CH . CH  
 3) CCl . CH . CH . CCl . CH . CH,

oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:



ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch ein H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es sind folglich die beiden eintretenden Elemente oder Atomgruppen entweder 1) neben einander gelagert (1.2, 1.6), oder 2) durch ein H getrennt (1.3, 1.5), oder 3) durch zwei H getrennt, einander gegenübergestellt (1.4).

Folglich sind theoretisch möglich:

drei Dichlorbenzole,  
 drei Dihydroxylbenzole,  
 drei Diamidobenzole,  
 drei Chlorhydroxylbenzole,  
 drei Chloramidobenzole,  
 drei Amidonitrobenzole,  
 drei Dinitrobenzole u. s. w. u. s. w.

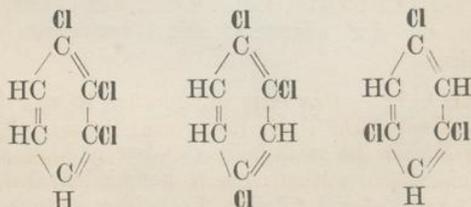
Da die zweifach substituirten Benzole am besten erforscht und meist alle drei theoretisch möglichen Isomeren bekannt sind, hat man diejenigen Stoffe, in welchen die substituierenden Gruppen benachbart sind (1.2 oder 1.6), Orthoverbindungen, diejenigen, in welchen dieselben durch ein H des Benzols getrennt sind (1.3 und 1.5), Metaverbindungen, und endlich die dritten, in denen die substituierenden Gruppen einander gegenübergestellt sind (1.4), Paraverbindungen genannt. Man bezeichnet alsdann in der Formel die betreffende Verbindung durch Vorsetzen des kleinen Anfangsbuchstabens o oder m oder p.

$oC_6H_4Cl_2$  heisst Orthodichlorbenzol  
 $mC_6H_4(NO_2)_2$  heisst Metadinitrobenzol  
 $pC_6H_4ClNO_2$  heisst Parachlornitrobenzol.

Diese Bezeichnungsweise überträgt man auch auf die dreifach substituirten Derivate des Benzols, z. B.

$opC_6H_3Cl_3$  ist  $C_6H_3Cl_3$  (1. 2. 4).

In gleicher Weise existiren drei Isomere eines dreifach substituirten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Atomgruppen unter einander identisch sind:



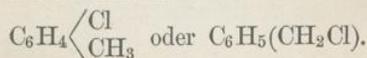
also: 1)  $C_6H_3$   $\left. \begin{array}{l} 1\text{ Cl} \\ 2\text{ Cl} \\ 3\text{ Cl} \end{array} \right\}$     2)  $C_6H_3$   $\left. \begin{array}{l} 1\text{ Cl} \\ 2\text{ Cl} \\ 4\text{ Cl} \end{array} \right\}$     3)  $C_6H_3$   $\left. \begin{array}{l} 1\text{ Cl} \\ 3\text{ Cl} \\ 5\text{ Cl} \end{array} \right\}$

(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3). Statt des Chlors können wir jede andere einwerthige Atomgruppe nennen.

Treten aber verschiedene Atomgruppen für drei H in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch grösser. Bei zwei verschiedenen Elementen oder Atomgruppen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich sechs. Wir wollen sie jedoch nicht durchführen.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der isomeren Verbindungen noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn nur ein H im Benzol unersetzt bleibt, also z. B.  $C_6HCl_5$ , wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein H (oder mehrere) durch  $CH_3$  vertreten, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (im Kern) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren: z. B.

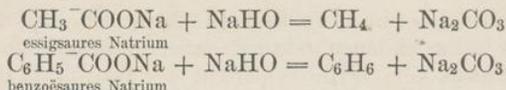


Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Eine neue Art von Isomerie ist folgende. Ebenso gut wie ein H des Benzols durch Methyl vertreten werden kann, kann es auch durch Aethyl  $C_2H_5$  ersetzt werden, ein Aethylbenzol ist aber isomer jedem der drei Dimethylbenzole:

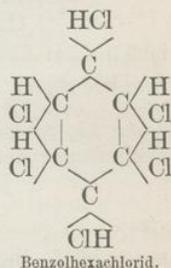
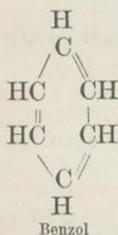
- 1)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3; \\ \cdot 2CH_3 \end{array}$ ;    2)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3; \\ \cdot 3CH_3 \end{array}$ ;    3)  $C_6H_4 \cdot \begin{array}{l} 1CH_3; \\ \cdot 4CH_3 \end{array}$ ;  
 4)  $C_6H_5 \cdot C_2H_5$ ; alle vier  $C_8H_{10}$  zusammengesetzt.

**Benzol,  $C_6H_6$ .** Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rothgluth) Benzol. Es entsteht daher Benzol bei der Fabrication des Leuchtgases und ist im Steinkohlentheer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn seine Carboxylderivate mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen werden. Diese Reaction ist ganz analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:



Das Benzol (früher auch Benzin genannt<sup>\*)</sup>, ist eine bei 80.5° siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0.88. Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender russender Flamme. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei 8° wieder schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc. In der Technik dient es vorzüglich als Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins und der aus diesem darstellbaren Farbstoffe. Leitet man Chlor durch Benzol, so addirt sich das Chlor zu demselben und man erhält  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4$ , und schliesslich  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ .

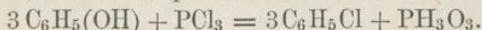
Es werden also nach einander alle doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome in einfache aufgelöst:



Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod oder mit Molybdänpentachlorid, so wirkt das Chlor substituierend. Es wird nämlich (in ersterem Falle) zuerst Chlorjod  $\text{JCl}_3$  gebildet, welches die Substitution veranlasst, im zweiten Falle giebt das Molybdänpentachlorid einen Theil seines Chlors an das Benzol ab, wird aber stets durch das hineingeleitete Chlor regenerirt. So erhält man:

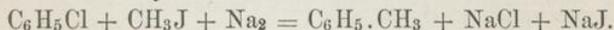
<sup>\*)</sup> Unter Benzin versteht man jetzt gewöhnlich die leicht siedenden Theile des Petroleums, namentlich den bei 70–100° siedenden Theil, also ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , hauptsächlich  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  etc.

Monochlorbenzol,  $C_6H_5Cl$ , wenn die Einwirkung des Chlors nicht zu lange gedauert hat. Dasselbe Chlorbenzol kann auch aus dem Hydroxylderivat des Benzols  $C_6H_5(OH)$ , dem Phenol, durch Phosphorchlorid erhalten werden:

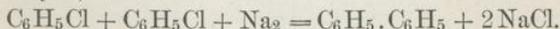


Es ist eine farblose, bei  $132^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Das Chlorbenzol unterscheidet sich wie die meisten Chloride der aromatischen Körper wesentlich von den Chloriden der Fettkörper dadurch, dass das Chlor sehr fest gebunden ist, dass es nicht leicht ausgetauscht werden kann. Weder alkoholische Kalilauge, noch Silbersalze, noch Ammoniak bewirken eine Veränderung. Nur durch nascirenden Wasserstoff wird das Chlorbenzol in Benzol zurückverwandelt. Ein Gemenge von Chlorbenzol und Jodmethyl giebt mit Natrium behandelt Methylbenzol:



Ebenso giebt Chlorbenzol allein mit Natrium digerirt, dadurch, dass das Chlor durch den Benzolrest ersetzt wird, Diphenyl\*):



Wir werden dieser Reaction oft begegnen.

Das Diphenyl,  $C_6H_5.C_6H_5$ , ist eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei  $70^\circ$  schmelzende, bei  $254^\circ$  destillirende Substanz, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte zu liefern im Stande ist.

Dichlorbenzole,  $C_6H_4Cl_2$ . Es sind alle drei von der Theorie vorausgesehenen Isomeren bekannt. Zwei von ihnen, hauptsächlich die Paraverbindung (1. 4), in geringerer Menge die Orthoverbindung (1. 2), entstehen bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod.

$oC_6H_4Cl_2$  siedet bei  $179^\circ$ ,  $mC_6H_4Cl_2$  bei  $172^\circ$ ,  $pC_6H_4Cl_2$  ist fest, schmilzt bei  $54^\circ$  und siedet bei  $173^\circ$ .

Trichlorbenzole,  $C_6H_3Cl_3$ , ist ebenfalls in allen drei Modificationen bekannt.

Das eine (1. 2. 4) ist durch weitere Chloreinwirkung auf Benzol (es schmilzt bei  $17^\circ$  und siedet bei  $213^\circ$ ), das zweite (1. 3. 5) durch Zersetzung des Trichloranilins zu erhalten (es schmilzt bei  $63^\circ$  und siedet bei  $208^\circ$ ). Das dritte (1. 2. 3) schmilzt bei  $53^\circ$  und siedet bei  $218^\circ$ .

\*) Der Benzolrest  $C_6H_5$  ist Phenyl genannt worden.

Tetrachlorbenzol,  $C_6H_2Cl_4$ . In drei Modificationen bekannt.

1) (1. 2. 4. 5) wie die vorigen darstellbar. Bei  $138^\circ$  schmelzende Krystalle, bei  $246^\circ$  siedend. 2) (1. 2. 4. 6) bei  $51^\circ$  schmelzende Nadeln, bei  $246^\circ$  siedend. 3) (1. 2. 3. 4) bei  $46^\circ$  schmelzende Krystalle und bei  $254^\circ$  siedend.

Pentachlorbenzol,  $C_6HCl_5$ . Bei  $85^\circ$  schmelzende Nadeln, bei  $270^\circ$  siedend.

Perchlorbenzol,  $C_6Cl_6$ , das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Benzol, schmilzt bei  $226^\circ$ , siedet bei  $332^\circ$ .

Monobrombenzol,  $C_6H_5Br$ , entsteht, wenn man Brom mit Benzol längere Zeit (14 Tage) zusammen stehen lässt. Es ist eine bei  $154^\circ$  siedende Flüssigkeit. In höherer Temperatur bilden sich bromreichere Substitutionsproducte, die meist fest sind.

Alle drei Dibrombenzole sind bekannt, zwei von ihnen (1.2) (Sdp.  $224^\circ$ ) und (1.3) (Sdp.  $219^\circ$ ) sind Flüssigkeiten, das dritte (1.4) eine feste, bei  $89^\circ$  schmelzende, bei  $219^\circ$  siedende Substanz.

Tribrombenzole,  $C_6H_3Br_3$ . 1) 1. 2. 4 schmilzt bei  $44^\circ$ , siedet bei  $276^\circ$ . 2) 1. 2. 3 schmilzt bei  $87^\circ$ ; 3) 1. 3. 5 schmilzt bei  $119^\circ$ , siedet bei  $278^\circ$ .

Tetrabrombenzole,  $C_6H_2Br_4$ . 1) 1. 2. 3. 5 schmilzt bei  $99^\circ$ ; 2) 1. 2. 4. 5 schmilzt bei  $140^\circ$ .

Pentabrombenzol,  $C_6HBr_5$ , schmilzt über  $240^\circ$ .

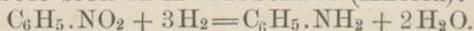
Hexabrombenzol,  $C_6Br_6$ , schmilzt über  $300^\circ$ .

Monojodbenzol,  $C_6H_5J$ , und die jodreicheren Substitutionsproducte bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure zugleich auf Benzol einwirken lässt.  $C_6H_5$  ist flüssig (Sdp.  $185^\circ$ ), die anderen sind fest.

Es sind auch Chlorbrombenzole,  $C_6H_4ClBr$ , etc. bekannt.

Nitrobenzol,  $C_6H_5.NO_2$ . Setzt man Benzol zu rauchender Salpetersäure, so lange es sich löst, vermischt dann mit Wasser, so fällt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel nieder, welches Nitrobenzol ist. Es hat einen angenehmen, bittermandelartigen Geruch (wird deswegen in der Parfumerie unter dem Namen Mirbanöl verwendet), siedet bei  $205^\circ$  und ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Durch reducirende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, das Nitrobenzol verwandelt sich in Amidobenzol (Anilin):



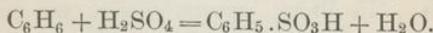
Dinitrobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2$ , entsteht, wenn Benzol zu einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gefügt wird.

Die Orthoverbindung schmilzt bei  $118^\circ$ , die Metaverbindung bei  $90^\circ$ , die Paraverbindung bei  $172^\circ$ .

Durch reducirende Mittel werden sie erst in Nitroamidobenzole (Nitroanilin),  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ , dann in Diamidobenzole,  $C_6H_5 \cdot (NH_2)_2$  übergeführt.

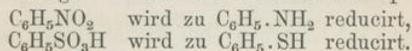
Substitutionsproducte, welche Chlor, Brom und die Nitrogruppe zugleich enthalten, sind in grosser Zahl bekannt.

Benzolsulfonsäure,  $C_6H_5SO_3H$ , wird durch Digeriren von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten:



Sie bildet zerfliessliche Krystalle mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ , ist eine einbasische Säure und giebt mit Basen krystallisirende Salze. Durch Salpetersäure wird sie nitriert (in Nitrobenzolsulfonsäuren  $C_6H_4(NO_2)SO_3H$  übergeführt). Durch Phosphorchlorid wird sie in Benzolsulfonchlorid,  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  verwandelt, welches durch Ammoniak in Benzolsulfamid  $C_6H_5 \cdot SO_2NH_2$ , (bei  $153^\circ$  schmelzend) und durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink  $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2Zn$ , durch Zink und Salzsäure in  $C_6H_5SH$  (Phenylsulfhydrat, den Mercaptanen der Fettreihe entsprechend) übergeführt wird.

In den Sulfonsäuren ist, wie oben S. 199 angeführt ist, der Schwefel in directer Bindung mit Kohlenstoff, daher erfolgt die Reduction in analoger Weise wie bei den Nitrokörpern:



Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure bildet sich die Benzoldisulfonsäure,  $C_6H_4(SO_3H)_2$ , welche zweibasisch ist.

Beim Erhitzen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht Sulfobenzid, Diphenylsulfon,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , ein bei  $128^\circ$  schmelzender Körper, der keine Säure mehr ist, weil in ihm beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch die Gruppe  $C_6H_5$  ersetzt sind.

Hydroxylbenzol, **Phenol**, **Carbolsäure**, *Acidum carbolicum*,  $C_6H_5(OH)$ . Das Phenol ist der Hauptbestandtheil

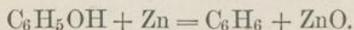
des schweren Steinkohlentheeröls und wird im Grossen daraus dargestellt. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei  $42^{\circ}$  schmelzen und bei  $182^{\circ}$  sieden. Es besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 1.065. An der Luft färbt es sich, wenn es nicht vollkommen rein ist, allmählich roth. Seine Krystallisation wird durch eine kleine Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 15 Theilen Wasser, ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol intensiv violett gefärbt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch Phenol im Sonnenlicht blau gefärbt. Mit Brom versetzt liefert es selbst in verdünnter wässriger Lösung eine weisse Fällung von Tribromphenol. Es wird gegenwärtig in der Medicin als Desinfectionsmittel angewendet.

Die Hydroxylderivate der aromatischen Reihe heissen Phenole, weil sie sich wesentlich von den Alkoholen der Fettkörper unterscheiden. Sie besitzen mehr säureähnliche Eigenschaften, verbinden sich leicht mit Metalloxyden zu salzähnlichen Verbindungen; das Phenol selbst löst sich z. B. in Natronlauge auf und bildet Natriumphenylat,  $C_6H_5ONa$ , es löst seinerseits Bleioxyd, um Bleiphenylat zu erzeugen  $(C_6H_5O)_2Pb$ . Tritt in den Benzolkern neben dem OH noch Cl, Br, J oder  $NO_2$ , so haben die entstehenden Producte völlig saure Eigenschaften, sind wahre Säuren.

Die Phenole tauschen bei Behandlung mit Phosphorchlorid oder Bromid ihr OH gegen Cl, Br etc. aus.

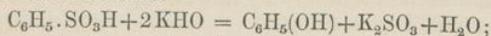
Sie oxydiren sich nicht zu Aldehyden und Säuren, da ja an demselben Kohlenstoff neben dem OH kein H mehr existirt.

Sie vereinigen sich mit Säureresten zu Verbindungen, welche den zusammengesetzten Aethern entsprechen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die Kohlenwasserstoffe über:



Es findet also dadurch eine Rückwärtssubstitution statt. Das Phenol kann aus dem Benzol dargestellt werden 1) indem

man das Benzol in Benzolsulfonsäure verwandelt  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ , und dieses mit Kali schmelzt:



2) indem man das Benzol in Nitrobenzol überführt, dieses in Amidobenzol,  $C_6H_5NH_2$ , das Amidobenzol in eine sogenannte Diazobenzolverbindung (s. später) und endlich die Diazobenzolverbindung durch Wasser zerlegt. Auf diesen beiden Wegen lassen sich die verschiedensten Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellen, wenn statt des Benzols selbst ein anderer aromatischer Kohlenwasserstoff oder irgend ein Derivat eines solchen angewendet wird.

Im Phenol können die Wasserstoffatome des Benzolkerns wie im Benzol selbst ausgetauscht werden.

Durch Einleiten von Chlor erhält man:

$C_6H_4Cl(OH)$ , Monochlorphenol, (1.2 Sdp.  $176^\circ$ ; 1.3 Sdp.  $214^\circ$ ; 1.4 Sdp.  $217^\circ$ )

$C_6H_3Cl_2(OH)$ , Dichlorphenol, (1.2.4 Schp.  $43^\circ$ , Sdp.  $214^\circ$ )

$C_6H_2Cl_3(OH)$ , Trichlorphenol (Schp.  $68^\circ$ , Sdp.  $244^\circ$ )

durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod, also durch Chlorjod:  $C_6Cl_5(OH)$  Perchlorphenol (Schp.  $187^\circ$ ).

In gleicher Weise wirken Brom und Jod.

Durch Salpetersäure werden Nitroproducte des Phenols erzeugt, und zwar nur die drei ersten:

$C_6H_4(NO_2)(OH)$  Mononitrophenol (alle drei Modificationen bekannt),

$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$  Dinitrophenol (4 Modificationen bekannt),

$C_6H_2(NO_2)_3(OH)$  Trinitrophenol.

Nitrophenole  $C_6H_4NO_2(OH)$ : 1.2 bildet gelbe, bei  $45^\circ$  schmelzende, bei  $214^\circ$  siedende Prismen; 1.3 bildet farblose, bei  $96^\circ$  schmelzende Krystalle; 1.4 bildet farblose, bei  $115^\circ$  schmelzende Nadeln.

Dinitrophenole  $C_6H_3(NO_2)_2OH$ .  $\alpha$ ) bei  $114^\circ$  schmelzende Blättchen;  $\beta$ ) bei  $64^\circ$  schmelzende Nadeln;  $\gamma$ ) bei  $104^\circ$  schmelzende hellgelbe Nadeln;  $\delta$ ) farblose, bei  $141^\circ$  schmelzende Prismen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure,  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ .

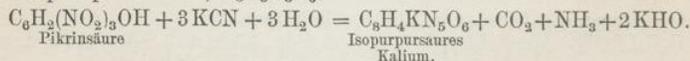
Die Pikrinsäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo, Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisirt in blaugelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei  $122^\circ$  und verpufft bei raschem Erhitzen. Schwache Reductionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Di-

nitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triamidophenol (Pikramin). Sie bildet mit Basen Salze.

Das pikrinsaure Kalium,  $C_6H_2(NO_2)_3OK$  ist ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodirt.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb. Sie vereinigt sich mit vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu charakteristischen Verbindungen.

Mit Cyankalium erhitzt giebt die Pikrinsäure eine tief violett-rothe Flüssigkeit. Es entsteht dabei nämlich das Kaliumsalz der Isopurpursäure,  $C_8H_6N_5O_6$ :



Es giebt auch Derivate des Phenols, welche Chlor oder Brom oder Jod und die Nitrogruppe zugleich enthalten:

z. B.: Monochlornitrophenol,  $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$  etc.

Phenolmethyläther, Anisol,  $C_6H_5O^-CH_3$  entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolkalium:



oder durch Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium:



in beiden Reactionen analog der Entstehung gewöhnlicher Aether der Fettkörper. Es ist eine farblose, angenehm riechende, bei  $152^\circ$  siedende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor, Brom, Jod wird der Benzolkern chlorirt etc., durch Salpetersäure nitriert. Man kennt Mono-, Di- und Tribromanisol, Mono-, Di- und Trinitroanisol.

Phenoläthyläther, Phenetol,  $C_6H_5.O.C_2H_5$ , in analoger Weise dargestellt, siedet bei  $172^\circ$ .

Endlich ist der Phenyläther selbst  $C_6H_5O^-C_6H_5$  zu erwähnen, der durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers dargestellt wird. Er ist eine angenehm riechende, bei  $28^\circ$  schmelzende und bei  $253^\circ$  siedende feste Masse.

Phenolsulfonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown OH \end{matrix}$ . Beim Vermischen

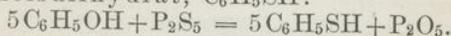
von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Phenolsulfonsäuren (1.2 und 1.4), beide einbasische Säuren, welche gut krystallisirende Salze bilden.

Von den Salzen erwähnen wir das Phenolsulfonsäure Zink, *Zincum sulfophenylicum*,  $(C_6H_5SO_4)_2Zn + 7H_2O$ , durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfectionsmittel.

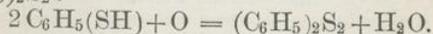
Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfonsäure,  $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$ , welche zweibasisch ist.

Digerirt man Phenol mit Phosphorpentasulfid, so erhält man

Phenolsulphydrat,  $C_6H_5SH$ :



Es ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei  $166^\circ$  siedendes Oel, welches auch indirect durch Reduction der Benzolsulfonsäure erhalten werden kann. Es ist in Wasser unlöslich. Durch den Sauerstoff der Luft geht es in Benzolbisulfid über  $(C_6H_5)_2S_2$ :



Auch das Benzolsulfid,  $(C_6H_5)_2S$ , ist bekannt.

Alle drei Dihydroxylderivate des Benzols sind bekannt, sie heissen: Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Orthoverbindung) wird aus dem Catechin durch schnelle Erhitzung desselben dargestellt. Es bildet quadratische Säulen, die bei  $104^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  siedend. Durch Eisenchlorid wird seine wässerige Lösung grün gefärbt.

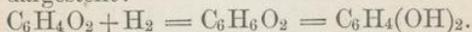
Ein Monomethyläther des Brenzcatechins, das Guajacol,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$  wird bei der trockenen Destillation des Guajaccharzes erhalten und findet sich auch im Buchenholztheerkresot. Es ist eine farblose, bei  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Metaverbindung) gewinnt man durch Schmelzen von benzoldisulfonsaurem Kalium mit Kaliumhydrat. Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei  $118^\circ$  und siedet bei  $276.5^\circ$ . An der Luft wird es roth. Durch Eisenchloridlösung wird es tief violett gefärbt.

Wie vom Phenol die Pikrinsäure, so leitet sich vom Resorcin ein Trinitroderivat ab, das

Trinitroresorcin, Styphninsäure,  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ , welches ausser durch Nitrirung des Resorcins auch durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf manche Harze (Galbanum, Ammoniakgummi) erhalten werden kann. Es krystallisirt in gelben, bei  $176^\circ$  schmelzenden Prismen, ist in Wasser schwer löslich, verpufft beim schnellen Erhitzen und verhält sich wie eine starke zweibasische Säure. Es wird als gelber Farbstoff benutzt.

Hydrochinon,  $C_6H_4(OH)_2$ , (Paraverbindung). Es wird aus dem Chinon  $C_6H_4O_2$  durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt:



Es bildet in Wasser lösliche, bei  $169^\circ$  schmelzende, rhombische Säulen und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

**Chinon**,  $C_6H_4O_2$ . Im Chinon, welches der Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen ist, sind entweder die beiden Sauerstoffe mit je einer Affinität für zwei H in den Benzolring eingetreten, während sie ihre zweite Affinität unter sich ausgleichen, oder die beiden Sauerstoffatome haften mit beiden Affinitäten am Kohlenstoff des Benzolringes, und es ist eine doppelte Bindung desselben zur einfachen gelöst. In letzterem Falle sind sie demnach gleichsam Doppelketone.

Das Chinon entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, auch aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Man stellt es durch Oxydation des Anilins mit Chromsäure dar. Es bildet goldgelbe, bei  $116^\circ$  schmelzende Krystalle, besitzt einen durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist giftig und färbt die Haut braun. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure). Durch Reductionsmittel wird es in Hydrochinon übergeführt.

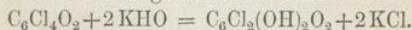
Durch Chlor wird es in gechlortes Chinon verwandelt. Man kennt:

Monochlorchinon,  $C_6H_3ClO_2$ ,  
 Dichlorchinon,  $C_6H_2Cl_2O_2$ ,  
 Trichlorchinon,  $C_6HCl_3O_2$ ,  
 Tetrachlorchinon,  $C_6Cl_4O_2$ .

Das Tetrachlorchinon oder Chloranil,  $C_6Cl_4O_2$ , entsteht aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchlorat,  $KClO_3$ . Es wird gewöhnlich aus Phenol dargestellt, bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Schuppen, die erst in sehr hoher Temperatur schmelzen. Durch schweflige Säure kann man alle gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone verwandeln.

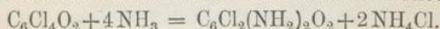
Im Chloranil können 2 Cl durch Hydroxyle und durch Amide ersetzt werden.

Chloranilsäure,  $C_6Cl_2(OH)_2O_2$  oder  $C_6H_2Cl_2O_4$ . Sie entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird:



Die Chloranilsäure bildet rothe Krystalle und ist zweibasisch.

Chloranilamid,  $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$  oder  $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ , entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt:



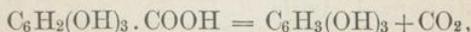
Rothbraune Nadeln, die mit Kali behandelt Ammoniak und Chloranilsäure liefern.

Auch Bromsubstitutionsproducte des Chinons sind dargestellt worden, sie gleichen den gechlorten Chinonen.

Chinon vereinigt sich auch mit Hydrochinon zu einem Zwischenproduct: grünes Hydrochinon oder Chinhydron,  $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ . Es bildet glänzend grüne Nadeln und kann sowohl in Chinon als auch in Hydrochinon übergeführt werden.

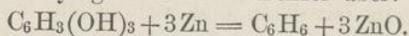
Die drei Trihydroxylderivate des Benzols sind Pyrogallussäure, Phloroglucin und Oxyhydrochinon.

Pyrogallussäure oder Pyrogallol,  $C_6H_3(OH)_3$  oder  $C_6H_6O_3$  entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:



und bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei  $115^\circ$  schmelzen. Sie hat keine eigentl. sauren Eigenschaften, doch verbindet sie sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen. Sie ist leicht in Wasser löslich, ihre wässrige Lösung absorbirt, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft. Sie wirkt daher stark reducirend. Die Endproducte, welche aus ihr bei der Aufnahme von Sauerstoff entstehen, sind Oxalsäure und Essigsäure. Sie färbt Eisenoxydsalze

schwarzblau, Eisenoxydsalze roth. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht die Pyrogallussäure in Benzol über:



Ihre mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Sie findet in der Photographie Anwendung.

Phloroglucin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , als Spaltungsproduct aus complicirt zusammengesetzten Körpern erhalten, entsteht beim Schmelzen von Phenol mit Natriumhydrat. Es bildet grosse, farblose, süß schmeckende Krystalle, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, schmilzt bei  $210^\circ$  und reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es sind Brom- und Nitrosubstitutionsproducte von ihm bekannt.

Oxyhydrochinon,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$  entsteht in geringer Menge beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natriumhydrat und bildet bei  $133^\circ$  schmelzende Krystalle.

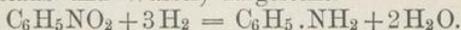
Die Stellung der drei Hydroxyle ist wahrscheinlich beim Pyrogallol 1.2.3; beim Phloroglucin 1.3.5; beim Oxyhydrochinon 1.2.4.

Weitere Hydroxyl-Substitutionsproducte des Benzols sind noch nicht bekannt.

Unter den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt das Amidobenzol den ersten Rang ein, theils weil aus ihm eine ausserordentlich grosse Anzahl von neuen Stoffen dargestellt worden ist, namentlich aber, weil es das Material zur Erzeugung einer Reihe gewerblich sehr wichtiger Farbstoffe liefert.

Amidobenzol, **Anilin**,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Das Anilin entsteht, wie alle Amidoderivate der aromatischen Reihe, durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers. Die Reduktionsmittel, deren man sich zur Amidirung der Nitrokörper im Allgemeinen, also auch des Nitrobenzols bedient, sind: alkoholisches Schwefelammonium, wobei der Schwefelwasserstoff die reducirende Substanz ist und Bildung von freiem Schwefel stattfindet, dann Zink und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Eisenfeilspähne und Essigsäure, Zinkstaub und Wasser, endlich Eisenvitriol und Natronlauge.

Das Anilin entsteht aus sehr vielen aromatischen Körpern, z. B. aus Indigo bei der trockenen Destillation, ferner beim Glühen von Knochen und Steinkohlen (es findet sich daher im Steinkohlentheer). Im Grossen wird es stets aus Nitrobenzol durch Reduction (Eisenfeile und Essigsäure oder Zinkstaub und Wasser) dargestellt:



Das Anilin kann nicht (wie das Aethylamin aus Aethylchlorid) aus Monochlorbenzol durch Digestion desselben mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gew. 1.02), die bei 185° siedet. Bei längerem Stehen färbt es sich durch Einwirkung von Luft und Licht braun.

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigröth übergeht, erzeugen.

(Die Anilinfarben werden später besprochen werden.)

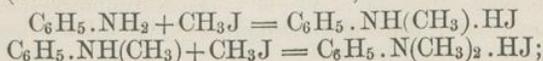
Das Anilin hat basische Eigenschaften, verbindet sich also mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Anilin zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner mit manchen Salzen zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B.  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ .

Vom Anilin giebt es drei verschiedene Arten von Abkömmlingen, je nachdem der Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird, oder der Wasserstoff des Amids, oder endlich die Substitution sowohl im Benzolkern wie im Amid statthat.

Durch Chlor, Brom, Jod werden Chlor-, Brom- und Jodderivate des Anilins, durch concentrirte Schwefelsäure Sulfonsäuren, durch Salpetersäure Nitroderivate erzeugt, bei denen die Substitution im Benzolkern erfolgt.

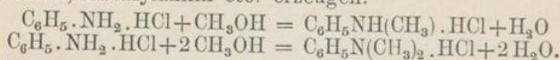
Durch die Chloride etc. der Fettkörper entstehen Derivate des Anilins, in welchen der Amidwasserstoff vertreten ist.

Digerirt man Anilin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc., so erhält man Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin (secundäre und tertiäre Aniline):



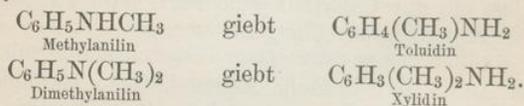
auch die Ammoniumverbindungen  $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_3J$  und  $C_6H_5 \cdot N \cdot (CH_3)_3OH$  sind bekannt.

Statt des Jodmethyls, Jodäthyls etc. kann man sich auch der Alkohole bedienen, welche bei hoher Temperatur mit dem salzsauren Anilin chlorwasserstoffsäures Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin etc. erzeugen.



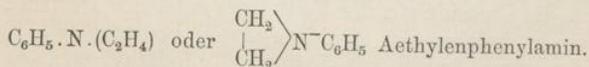
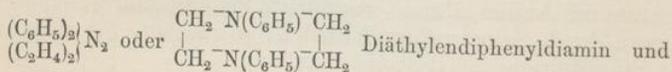
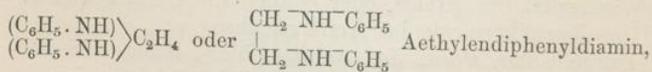
Alle Aniline, in welchen ein oder beide Amidowasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind, sind dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten, welche, da sie basischen Charakter besitzen, mit Säuren krystallisirende Salze bilden.

Werden diese secundären und tertiären Aniline längere Zeit in geschlossenen Gefäßen auf  $300^\circ$  erhitzt, so verwandeln sie sich in primäre Basen, indem das Methyl der Amidogruppe mit einem Wasserstoff des Benzolkerns den Platz tauscht:



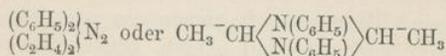
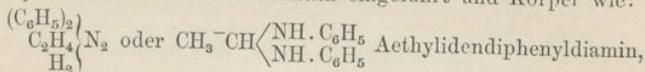
Durch diese Reaction ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen.

Ebenso wie die beiden H des Amids im Anilin nach einander durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können, können sie auch durch zweiwerthige Reste ausgetauscht werden, nur dass je 2 H in zwei Anilinmoleculen oder in einem durch eine zweiwerthige Gruppe vertreten werden, so z. B. entstehen:



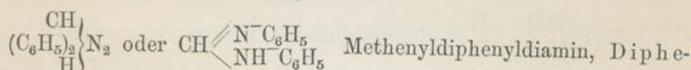
Im ersten Falle sind zwei H in zwei Anilinmoleculen durch ein Aethylen, im zweiten vier H in zwei Anilinmoleculen durch zwei Aethylen, im dritten zwei H in einem Anilinmoleculen durch ein Aethylen vertreten. Sie entstehen alle durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin.

Auch die mit dem Aethylen  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  isomere Gruppe  $\text{CH}_3-\text{CH}^-$  „Aethyliden“ hat man in das Anilin eingeführt und Körper wie:

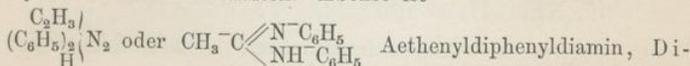


Diäthylidendiphenyldiamin, erhalten, welche durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin entstehen. Die Isomerie beider Reihen tritt durch die Structurformeln klar hervor. In dem einen Falle (bei den Aethylenverbindungen) ist jeder der beiden Kohlenstoffe des  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit N verbunden, im anderen Falle nur der eine von beiden mit zwei N.

Ferner kann man auch dreiwertige Kohlenwasserstoffreste in das Anilin einführen, z. B.  $\text{CH}\equiv$  durch Einwirkung des Chloroforms auf Anilin. Hierbei müssen wenigstens zwei Anilinmolecüle in Action treten. So hat man:



nylformamidin erhalten. Ebenso ist

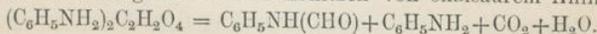


phenylacetamidin etc. bekannt. Alle diese Körper besitzen die Fähigkeit, je nachdem ein oder zwei Anilinreste in ihnen enthalten sind, sich mit einem oder mit zwei Molecülen Säure zu Salzen zu vereinigen.

Endlich hat man den Amidowasserstoff durch Säurereste ersetzt; diese Körper heissen Anilide:

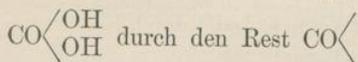
Formanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{CHO})$ ; CHO ist der einwertige Rest der Ameisensäure.

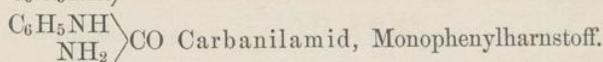
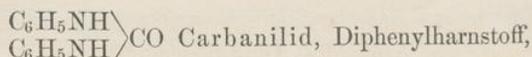
Es wird dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin:



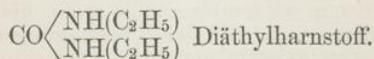
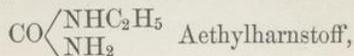
Acetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin, oder durch Kochen von Anilin mit Eisessig, schmilzt bei  $112^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$ .

Ferner durch einen zweiwertigen Säurerest einer zwei-basischen Säure, z. B. aus der hypothetischen Kohlensäure

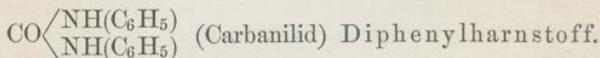
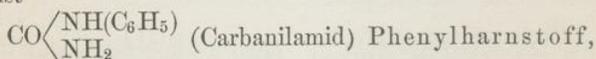




Beide sind Harnstoffe, in denen ein oder zwei H durch den Benzolrest vertreten sind. Denn, wie bereits oben S. 53 auseinandergesetzt worden ist, können ein oder zwei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, z. B.:

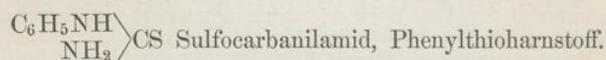
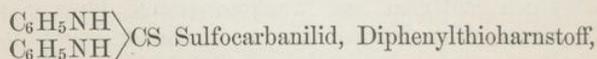


Also ist

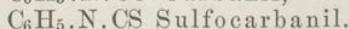
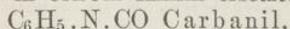


Ihnen entsprechen, von der hypothetischen Sulfokohlensäure:

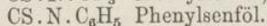
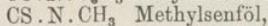
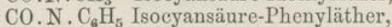
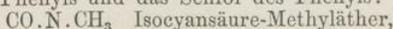
$\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{SH} \\ \text{SH} \end{array}$  durch Vertretung der SH durch  $\text{NHC}_6\text{H}_5$ , den Anilinrest, oder auch vom geschwefelten Harnstoff:  $\text{CS} \begin{array}{l} \langle \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  durch Vertretung des Wasserstoffs sich herleitend:



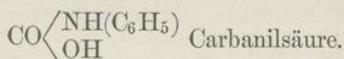
Ferner solche, bei denen der zweiwerthige Säurerest beide Amidwasserstoffe in einem Anilin ersetzt:



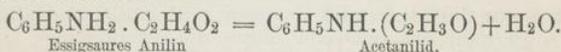
Diese beiden Körper sind aber nichts anderes als der Isocyan säureäther des Phenyls und das Senföl des Phenyls:



Endlich kann auch der einwerthige Rest einer zwei-basischen Säure ein Atom des Amidwasserstoffs ersetzen.

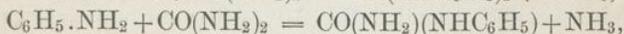
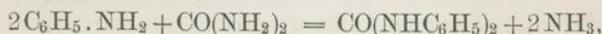


Wir werden noch viele ähnliche Anilide kennen lernen. Sie entstehen alle beim Erhitzen der entsprechenden Anilinsalze durch Austritt der Elemente des Wassers oder des Schwefelwasserstoffs:



Jedoch können diese Anilide durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Anilinsalze übergehen. Bei einigen derselben sind besondere Darstellungsmethoden bekannt, die wir bei jedem derselben erwähnen werden.

Carbanilid (Diphenylharnstoff)  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{array} \text{CO}$   
(Schp. 235°) und Carbanilamid (Monophenylharnstoff):  
 $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{CO}$  (Schp. 144°) entstehen, wenn Anilin mit Harnstoff erhitzt wird:



oder wenn Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin gekocht wird.

Nach letzterer Reaction bilden sich also die beiden substituirten Harnstoffe in derselben Weise, wie der Harnstoff selbst. Dieser entsteht bekanntlich beim Kochen von Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat (s. S. 51). Wird das Ammoniumsulfat mit dem Anilinsulfat vertauscht, d. h. mit dem phenylirten Ammoniumsulfat, so entsteht der phenylirte Harnstoff.

Beide sind in Nadeln krystallisirende feste Körper.

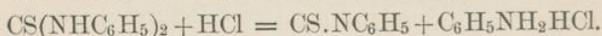
Das Carbanil (Isocyansäurephenyläther),  $\text{CONC}_6\text{H}_5$ , entsteht aus dem Phenylsenfö. Es ist eine heftig riechende, bei 163° siedende Flüssigkeit.

Sulfocarbanilid,  $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht beim Digeriren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff:

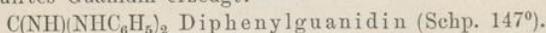


Es ist ein in Blättern krystallisirender, bei 144° schmel-

zender Körper, welcher mit Quecksilberoxyd digerirt den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, mit concentrirter Salzsäure erhitzt Sulfocarbanil liefert:



Mit Ammoniak und Bleioxyd digerirt wird der Schwefel des Sulfocarbanilids durch die Gruppe NH ersetzt, es wird also ein substituirtes Guanidin erzeugt:



Wird das Sulfocarbanilid dagegen mit Anilin und Bleioxyd digerirt, so wird der Schwefel durch die zweiwerthige Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^=$  ausgetauscht, also  $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Triphenylguanidin (Schp. 143°) gebildet.

Sulfocarbanil oder Phenylsenföl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$ , ist eine farblose, dem Senföl ähnlich riechende, bei 222° siedende Flüssigkeit, die auch in ihren Reactionen sich den Senfölen analog verhält.

In gleicher Weise sind Anilide bekannt, welche die Reste der Oxalsäure, der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. enthalten.

Endlich kann der Amidwasserstoff durch den Benzolrest selbst vertreten sein. So erhält man beim Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin Diphenylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , welches bei 54° schmilzt, bei 310° siedet und basische Eigenschaften besitzt, sich also mit Säuren zu Salzen vereinigt. Auch das Triphenylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , bei 127° schmelzend, ist bekannt.

Dem Wasserstoff des Benzolkerns im Anilin kann natürlich mit Leichtigkeit jedes Element und jede Atomgruppe substituirt werden, welche in das Benzol selbst eintreten. Wir stehen hier wieder stets mehreren Isomeren gegenüber, je nachdem die substituirenden Atome oder Gruppen neben das Amid sich lagern, oder durch ein H, oder durch zwei H davon getrennt sind.

So kennt man Chlor-, Brom-, Jod-, Nitraniline, Anilinsulfonsäure, dann Di- und Trichlor- (resp. -brom-, -jod- etc.) Aniline, meist in mehreren Modificationen.

In diesen substituirtten Anilinen kann der Wasserstoff des Amids auch noch ausgetauscht werden, z. B. Chloracetanilid etc.

Wenn im Benzol zwei H durch die Amidogruppen ersetzt sind, so sind ebenfalls drei isomere Verbindungen möglich, welche unter dem Namen

Diamidobenzol oder Phenylendiamin,  $C_6H_4(NH_2)_2$ , bekannt sind.

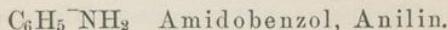
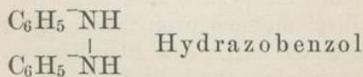
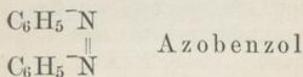
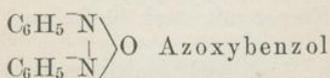
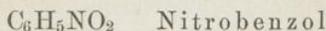
$\alpha$ ) 1.2 schmilzt bei  $102^\circ$ , siedet bei  $252^\circ$ ;  $\beta$ ) 1.3 schmilzt bei  $63^\circ$ , siedet bei  $287^\circ$ ;  $\gamma$ ) 1.4 schmilzt bei  $147^\circ$ , siedet bei  $267^\circ$ .

Die Orthodiamidoderivate der Kohlenwasserstoffe bilden beim Erhitzen mit organischen Säuren unter Wasserabspaltung die Amidine, beim Erhitzen mit Aldehyden Aldehydine, z. B.  $C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3.COOH = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C.CH_3$ , Aethenylphenylenamidin,  $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CHO = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle (CH.CH_3)_2$ , Phenylaldehydin.

Triamidobenzol,  $C_6H_3(NH_2)_3$ , durch Reduction von Dinitranilin erhalten, schmilzt bei  $103^\circ$ , siedet bei  $330^\circ$ .

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch theilweise Reduction des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen.

Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:



Diese intermediären Verbindungen werden Azoverbindungen\*) genannt. In den Azoverbindungen sind also zwei

\*) Der Stickstoff wurde bekanntlich von Lavoisier *Azote* genannt, von welchem Worte die beiden Silben Azo hergeleitet sind.

Benzolreste durch zwei Stickstoffatome mit einander verkettet.

Das Azoxybenzol,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{array} \right\} \text{O}$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ , entsteht,

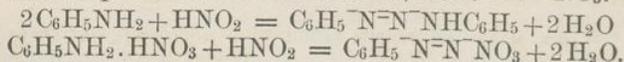
wenn man Nitrobenzol mit alkoholischem Kali kocht. Es krystallisirt in gelben, glänzenden, bei  $36^\circ$  schmelzenden Nadeln, erzeugt mit Salpetersäure Nitroproducte und wird durch Reduction in Azobenzol und Hydrazobenzol übergeführt.

Azobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_{12}\text{N}_{10}\text{N}_2$ , entsteht durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali. Es ist eine in grossen gelbrothen Blättchen krystallisirende, bei  $66^\circ$  schmelzende Substanz, welche mit Salpetersäure Nitroproducte liefert.

Hydrazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Azobenzol. Es krystallisirt in farblosen, bei  $131^\circ$  schmelzenden Tafeln. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in Azobenzol über, durch Reductionsmittel in Anilin. Durch Säuren geht es sofort in eine mit ihm isomere Substanz, in Benzidin über  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , welches auch aus Dinitrodiphenyl  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  durch Reduction mittelst Schwefelammonium entsteht. Dieses ist ein bei  $118^\circ$  schmelzender, in silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper mit stark basischen Eigenschaften.

Aehnlich dem Azobenzol constituirt ist eine grosse Anzahl von Verbindungen, in welchen mit dem Benzolrest  $\text{C}_6\text{H}_5$  zwei durch doppelte Bindung unter sich vereinigte Stickstoffatome zusammenhängen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$ , die sog. Diazoverbindungen. Das Azobenzol wäre dann nur ein besonderer Fall in dieser Verbindungsklasse, in ihm ist die freie Affinität am zweiten Stickstoff durch den Benzolrest gesättigt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazobenzolanilid, Diazoamidobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ , bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\text{NO}_3$ .



Es werden also durch die Einwirkung der salpetrigen Säure beide Amidwasserstoffe eines Anilinmolecöls durch zwei Affinitäten eines Stickstoffatoms ersetzt, während die dritte Affinität des Stickstoffs frei bleibt.

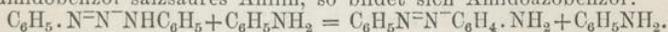
Ebenso wie das Anilin selbst bilden auch die substituirten Aniline, Chloranilin etc. unter dem Einfluss der salpetrigen Säure Diazoverbindungen.

Charakteristik der Azoverbindungen.

Von diesen lediglich der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen entstehen die Azoxyverbindungen durch Behandeln der Nitroderivate mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumamalgam. Sie sind gelb oder roth gefärbt und werden durch Reduction in Amidoderivate übergeführt (Azoxybenzol z. B. in Amidobenzol, d. i. Anilin).

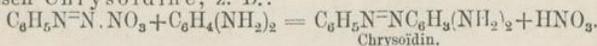
Die Azoderivate entstehen ebenfalls durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge oder von Natriumamalgam auf die Nitroderivate, ferner durch Oxydation der Amidoverbindungen mit Chlorkalk, Chromsäure etc., endlich durch Oxydation der Hydrazoverbindungen und sind ebenfalls gelb oder roth gefärbt, meist ohne Zersetzung destillirbar, werden durch Oxydation in Azoxyverbindungen übergeführt und liefern mit Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Substitutionsproducte.

In eigenthümlicher Reaction entstehen diese Azoverbindungen auf Zusatz von salzsauren aromatischen Aminbasen zu den Diazamidoverbindungen. Fügt man z. B. zu einer Auflösung von Diazamidobenzol salzsaures Anilin, so bildet sich Amidoazobenzol:

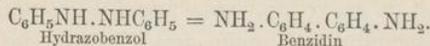


Es findet demnach die Umsetzung in der Weise statt, dass ein Wasserstoff des Benzolkerns im Anilinmolecül mit dem Atomcomplex  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  zu Anilin sich wieder vereinigt, während der Rest  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$  an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffatoms sich lagert. Das austretende Wasserstoffatom ist stets dasjenige, welches zur Amidogruppe in der Parastellung sich befindet, es können daher von den substituirten Anilinen die Ortho- und Metaderivate diese Reaction leicht zeigen, schwerer die Paraderivate, da alsdann das bei der Reaction am leichtesten sich betheiligende Wasserstoffatom bereits durch andere Elemente oder Radicale ausgetauscht ist.

Noch leichter entstehen Azoverbindungen beim Vermischen von Diazoverbindungen mit den Salzen der aromatischen Diaminbasen (z. B. mit salzsaurem m.-Phenylendiamin), wenn die beiden Amidogruppen in der Metastellung sich befinden. Die dabei sich bildenden Diamidoazoverbindungen zeichnen sich durch intensive Färbekraft aus, werden daher vielfach als Farbstoffe benutzt und heißen Chrysoïdine, z. B.:



Die Hydrazoverbindungen, welche durch Reduction der Azoverbindungen entstehen, sind farblos, nicht ohne Zersetzung destillirbar und verwandeln sich durch Säuren, indem die beiden Benzolreste sich gegenseitig binden, in mit ihnen isomere Aminbasen, z. B.



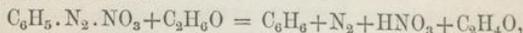
Diese Umwandlung findet jedoch nur dann statt, wenn das zur NH-Gruppe in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nicht durch andere Atome oder Radicale ausgetauscht ist.

Die wichtigste hierher gehörige Körperklasse, die Diazoverbindungen, entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Salze der aromatischen Aminbasen und zeichnet sich durch ihre grosse Unbeständigkeit und demzufolge auch grosse Reactionsfähigkeit aus. Die Diazokörper explodiren beim Erhitzen oder Daraufschlagen und werden beim Kochen ihrer Lösungen unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Beim Erwärmen mit Wasser tauschen sie die beiden Stickstoffatome gegen OH aus und liefern ein Phenol:



beim Kochen mit absolutem Alkohol tauschen sie die beiden N gegen Wasserstoff aus:

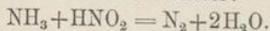


beim Kochen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure tauschen sie die beiden N gegen Cl, Br oder J aus:



Man kann demnach mittelst der Diazoverbindungen die Amido-, bez. die Nitroverbindungen der aromatischen Stoffe leicht in die Hydroxyl-, Chlor-, Brom- etc. Verbindungen überführen.

Der Uebergang des Anilins (und aller Amidderivate der aromatischen Verbindungen) in Diazokörper und der leichte Zerfall der letzteren unter Stickgasentwicklung ist ein Process, den wir bereits beim Ammoniak kennen gelernt haben, nur dass dort diese beiden Reactionen zu gleicher Zeit verlaufen. Bekanntlich zerfällt das salpetrige Ammonium (d. h. Ammoniak + salpetrige Säure) beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser:



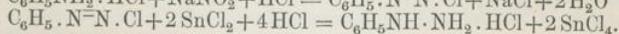
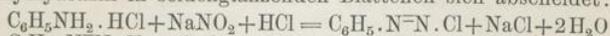
Vergl. auch Seite 47 über die Wirkung der salpetrigen Säure auf die Aminbasen.

Die freien Diazoverbindungen sind kaum bekannt, sie sind wahrscheinlich Hydrate, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}=\text{N}^+\text{OH}^-$ , aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in reinem Zustande darstellbar. Sie verbinden sich jedoch mit Säuren und mit Basen, z. B. Diazobenzolnitrat, Diazobenzolsulfat, Diazoamidobenzol, Diazobenzolkalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{K}$  etc. Mit Brom liefern sie ein Perbromid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{Br}_2$ ,

welches durch Ammoniak in sog. Imid, z. B. Diazobenzolimid  $C_6H_5.N_3$ , umgewandelt wird.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren der Aminbasen entstehen freie Diazokörper folgender Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=N \\ \diagdown SO_3 \end{matrix}$ , d. h. salzartige Verbindungen, bei denen das OH des Diazohydrats mit dem H der Sulfongruppe als  $H_2O$  ausgetreten ist.

Aus den Diazoverbindungen kann man auch leicht zu Hydrazinverbindungen (vergl. S. 48) gelangen. Das Diazobenzolnitrat z. B. wird durch saures schwefligsaures Kalium in die Verbindung  $C_6H_5.NH.NHSO_3K$ , phenylhydrazinsulfonsaures Kalium verwandelt, aus welchem durch concentrirte Salzsäure das salzsaure Phenylhydrazin  $C_6H_5.NH.NH_2.HCl$  erhalten werden kann. Noch leichter erhält man das Phenylhydrazin aus dem Diazobenzolchlorid durch Reduction des letzteren mit Zinnchlorür. Man löst Anilin in der zehnfachen Menge Salzsäure und fügt unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Dadurch entsteht Diazobenzolchlorid, welches in Lösung bleibt. Nun setzt man eine Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure hinzu, wodurch das in starker Salzsäure schwer lösliche salzsaure Phenylhydrazin in seidenglänzenden Blättchen sich abscheidet:



Das Phenylhydrazin  $C_6H_5.NH.NH_2$  ist ein in grossen, farblosen Prismen krystallisirender, bei  $23^\circ$  schmelzender, bei  $234^\circ$  siedender Körper.

Ebenso wie aus den nitrirten Benzolen durch Reduction die Amidoderivate dargestellt werden, so kann das einfach zweifach und dreifach nitrirte Phenol in die entsprechenden Amidokörper übergeführt werden:

Mononitrophenol,  $C_6H_4(NO_2)OH$  in

Amidophenol,  $C_6H_4(NH_2)OH$ ,

Dinitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)_2OH$  in

Amidonitrophenol,  $C_6H_3(NO_2)(NH_2)OH$

und Diamidophenol,  $C_6H_3(NH_2)_2OH$ ,

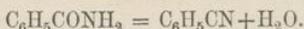
Tinitrophenol (Pikrinsäure),  $C_6H_2(NO_2)_3OH$  in

Dinitroamidophenol (Pikraminsäure),  $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$

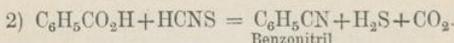
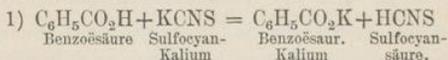
und Triamidophenol (Pikramin),  $C_6H_2(NH_2)_3OH$ .

Wie von den Fettkörpern zwei Cyanide bekannt sind, von denen das eine den Kohlenstoff des Cyans, das andere den Stickstoff desselben am Kohlenstoff des Fettkörperrestes gebunden hält, so leiten sich auch vom Benzol zwei Cyanderivate her, Cyanbenzol oder Benzotrinitril,  $C_6H_5.CN$  und Isocyanbenzol  $C_6H_5.NC$ . Das Cyanbenzol wird durch Destillation des Benzamids

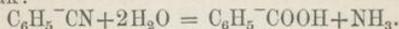
(s. später) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, daher sein Name Benzotrinitril:



Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  mit Sulfoeyankalium:

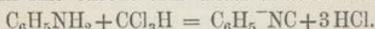


Beim Erhitzen mit Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carboxylbenzol (Benzoesäure) und Ammoniak:

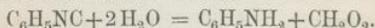


Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei  $191^\circ$  siedende, farblose Flüssigkeit, die durch Salpetersäure nitriert werden kann.

Das Isocyanbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  wird dargestellt durch Digerieren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydrat:



Das Kaliumhydrat dient nur zur Beschleunigung der Reaction. Zersetzt Säuren wird es unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt zu Anilin und Ameisensäure:



Es ist eine höchst widerlich riechende, bei  $160^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Benzol in hoher Temperatur erhält man unter  $\text{HCl}$  Abspaltung die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ , Phosphorylchlorid, welches durch Wasser zu phosphoryliger Säure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2\text{O}_2$ , zersetzt wird. Es vereinigt sich mit Chlor direct zu Phosphoryltetrachlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$ , das seinerseits durch wenig Wasser zu Phosphoryloxychlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$ , durch viel Wasser zu Phosphorylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3\text{H}_2$ , zersetzt wird. Die Phosphorylsäure oder Phenylphosphinsäure entspricht der Methylphosphinsäure (vergl. S. 72), wie auch das Phosphorylchlorid dem Methylphosphin entspricht, nur dass der Wasserstoff desselben durch Chlor ausgetauscht ist.

Das Phenylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ , ist aus dem Phosphorylchlorid mittelst Jodwasserstoffgas zu erhalten.

Von Metallderivaten des Benzols ist nur das Quecksilberphenyl,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ , bekannt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Brombenzol darstellbar ist. Es ist eine bei  $120^\circ$  schmelzende Substanz, welche leicht das  $\text{Hg}$  gegen andere Gruppen auszutauschen vermag.

## Toluol.

Wir haben bis jetzt diejenigen Derivate des Benzols kennen gelernt, in denen der Wasserstoff des Benzolkerns durch Halogene oder durch Atomgruppen, welche Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten, ersetzt sind.

Endlich gelangen wir zu derjenigen Art von Substitution im Benzol, durch welche die Reihen der aromatischen Körper ebenso wie die der fetten Körper aufgebaut werden, zur Substitution von Kohlenwasserstoffresten, eines Methyls und eines einwerthigen Abkömmlings des Methyls für je ein Wasserstoffatom des Benzols. Betrachten wir zuerst die zwei einfachsten Fälle, diejenigen nämlich, in welchen an die Stelle eines H ein Methyl  $\text{CH}_3$  und ein Aethyl  $\text{C}_2\text{H}_5$  in den Benzolkern eingetreten sind:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ .

In diesen Verbindungen sind die beiden Hauptgattungen der organischen Verbindungen, die Fettkörper und die aromatischen Stoffe, zu gleicher Zeit vertreten. Alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff im Benzolreste selbst entstehen, werden die Charaktere der aromatischen Körper besitzen, sie werden wahre Homologe der entsprechenden Benzolderivate sein. Dagegen werden alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff des Methyls oder Aethyls entstehen, die charakteristischen Eigenschaften der Fettkörper an sich tragen, sie werden aromatische Körper nur insofern sein, als in ihnen der Benzolrest mit seinen leicht zu substituierenden Wasserstoffatomen noch vorhanden ist. Wir wollen gleich Beispiele anführen. Im Methylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , entsteht durch die Einwirkung von Chlor ein monochlorirtes Substitutionsproduct, das Chlor kann entweder in den Benzolrest eintreten, um die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3$  zu liefern (wenn wir die drei möglichen Isomeriefälle für den Augenblick ausser Acht lassen). Ein solches Chlorid hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols, das Chlor ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder Kaliumhydrat noch Silberoxyd vermögen es in Hydroxyl umzusetzen, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituiert. Dagegen hat der Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  alle Eigenschaften eines Chlorids aus der Reihe der Fettkörper. Das Chlor ist des doppelten Austausches

fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydrat oder Silberoxyd einwirken lässt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ebenso wird durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern, z. B.  $C_6H_4(OH).CH_3$ , ein Phenol entstehen, dagegen für Wasserstoff im Methyl ( $C_6H_5.CH_2OH$ ), ein Alkohol etc. Man bezeichnet den Benzolrest als Kern, die Methylgruppe oder Aethylgruppe etc. als Seitenkette.

Wir haben also bei denjenigen Benzolderivaten, welche Seitenketten enthalten, stets zwei sich streng scheidende Gruppen von Verbindungen zu trennen, diejenigen, welche durch Austausch des Wasserstoffs des Benzolkerns entstanden sind, und die anderen, bei denen der Austausch in der Seitenkette stattgefunden hat.

Durch Substitution von Kohlenwasserstoffresten für Benzolwasserstoff können folgende Verbindungen erhalten werden:

Methylbenzol		$C_6H_5-CH_3 = C_7H_8$	
{ Dimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(CH_3)_2$	} = $C_8H_{10}$
{ Aethylbenzol		$C_6H_5C_2H_5$	
{ Trimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_3$	} = $C_9H_{12}$
{ Methyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\   \\ C_2H_5 \end{matrix}$	
{ Propylbenzol	(2 Isomere)	$C_6H_5-C_3H_7^*)$	} = $C_{10}H_{14}$ ,
{ Tetramethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_2(CH_3)_4$	
{ Dimethyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$	}
{ Diäthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	
{ Methylpropylbenzol	(6 Isomere)	$C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	}
{ Butylbenzol	(4 Isomere)	$C_6H_5.C_4H_9^{***})$	

während es also nur einen Kohlenwasserstoff  $C_7H_8$  giebt, giebt es deren vier von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}$ , deren

\*)  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_3$  und  $C_6H_5-CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ , Propylbenzol und Isopropylbenzol.

\*\* ) 1)  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$       3)  $C_6H_5.CH \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$

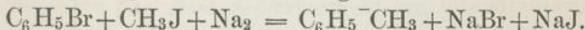
2)  $C_6H_5.CH_2.CH \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$       4)  $C_6H_5.C \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ .

8 von der Zusammensetzung  $C_9H_{12}$ , deren 19 von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}$ , und es wächst die Anzahl der Isomeren bei höherem Kohlenstoffgehalt ausserordentlich schnell. Ferner steigt die Zahl der Isomeriefälle sehr hoch, wenn in einem der höher constituirten Kohlenwasserstoffe eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Hydroxyl etc. statthat.

Von der fast unendlichen Zahl von Verbindungen, die uns so in der Perspective erscheinen, sind nur verhältnissmässig wenige bekannt, namentlich in den höheren Reihen.

Methylbenzol, **Toluol**,  $C_6H_5-CH_3$  oder  $C_7H_8$ . Gleichzeitig mit dem Benzol bilden sich aus vielen organischen Stoffen bei sehr hoher Temperatur methylirte Benzole, sowohl Monomethylbenzol, als Dimethylbenzol, als auch Trimethylbenzol etc. etc. Diese methylirten Benzole werden durch fractionirte Destillation sowohl vom Benzol, als auch von einander getrennt.

Das Toluol gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen dem Benzol, ist ein farbloses, dem Benzol ähnlich riechendes Oel, das bei  $111^\circ$  siedet, aber unter  $0^\circ$  nicht fest wird. Man kann das Toluol aus dem Benzol künstlich darstellen, wenn man Monobrombenzol und Jodmethyl mischt und das Gemenge mit Natrium digerirt:



Diese Reaction ist geeignet, aus dem Benzol irgend einen höheren, aromatischen Kohlenwasserstoff darzustellen, wir brauchen nur statt des Jodmethyls Jodäthyl anzuwenden, um Aethylbenzol, oder Jodpropyl, um Propylbenzol oder Isojodpropyl, um Isopropylbenzol zu erhalten; ferner können wir das aus dem Benzol erhaltene Toluol in ein Bromtoluol verwandeln und dieses durch Jodmethyl in Dimethylbenzol überführen etc.

Durch oxydirende Mittel geht das Methyl des Toluols in Carboxyl  $COOH$  über. Aber nicht nur, wenn die Seitenkette Methyl  $CH_3$ , sondern auch wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. So z. B. liefern Methylbenzol  $C_6H_5CH_3$  und Aethylbenzol  $C_6H_5C_2H_5$  dasselbe Carboxylbenzol  $C_6H_5-COOH$  (Benzoësäure). Es bietet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasser-

stoffreste vertretenen H im Benzolkern dar, z. B.  $C_8H_{10}$ , welches beim Oxydiren  $C_6H_5COOH$  liefert, kann nur Aethylbenzol sein, dagegen muss es, wenn es  $C_6H_4(COOH)_2$  liefert, Dimethylbenzol sein.

Chlor wirkt auf Toluol in der Kälte so ein, dass es Wasserstoff des Kernes ersetzt ( $C_6H_4Cl.CH_3$ ), in der Hitze dagegen so, dass es Wasserstoff der Seitenkette austauscht: ( $C_6H_5.CH_2Cl$ ).

Als Chlorderivate des Toluols sind bekannt:

$C_6H_4Cl.CH_3$ Monochlortoluol	$C_6H_2Cl_2.CH_3$ Dichlortoluol	$C_6H_3Cl_3.CH_3$ Trichlortoluol
$C_6HCl_4.CH_3$ Tetrachlortoluol	$C_6Cl_5.CH_3$ Pentachlortoluol	
$C_6H_5.CH_2Cl$ Benzylchlorid	$C_6H_4Cl.CH_2Cl$ Chlorbenzylchlorid	$C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ Dichlorbenzylchlorid
$C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ Trichlorbenzylchlorid	$C_6HCl_4.CH_2Cl$ Tetrachlorbenzylchlorid	$C_6Cl_5.CH_2Cl$ Pentachlorbenzylchlorid
$C_6H_5.CHCl_2$ Benzalchlorid	$C_6H_4Cl.CHCl_2$ Monochlorbenzalchlorid	$C_6H_3Cl_3.CHCl_2$ Dichlorbenzalchlorid
$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ Trichlorbenzalchlorid	$C_6HCl_4.CHCl_2$ Tetrachlorbenzalchlorid	$C_6Cl_5.CHCl_2$ Pentachlorbenzalchlorid
$C_6H_5.CCl_3$ Phenylchloroform	$C_6H_4Cl.CCl_3$ Monochlorphenylchloroform	$C_6H_3Cl_2.CCl_3$ Dichlorphenylchloroform
$C_6H_2Cl_3.CCl_3$ Trichlorphenylchloroform	$C_6HCl_4.CCl_3$ Tetrachlorphenylchloroform	

Dazu sind fast von jedem dieser Chlorderivate mehrere Isomere bekannt, z. B. alle drei des Monochlortoluols, und wir sehen schon hier die Mannigfaltigkeit der Derivate ins Ungeheure steigen.

Leitet man in abgekühltes Toluol Chlor ein, so erhält man die gechlorten Toluole, das Chlor ersetzt Wasserstoff in dem Benzolkern. Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol ein, so ersetzt das Chlor Wasserstoff im Methyl, es tritt in die Seitenkette ein. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man die Mono-, Di-, Trichloride u. s. w. Leitet man jedoch Chlor in mit Jod versetztes Toluol ein, so dass also eigentlich das Chlorjod  $JCl_3$  wirkt, so erhält man auch in der Siedehitze nur gechlorte Toluole, das Chlor tritt nur in den Benzolkern ein.

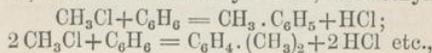
1. a) Monochlortoluol,  $C_6H_4Cl.CH_3$ . Es sind alle drei Isomeren bekannt. Die Ortho- und die Metaverbindung sieden bei  $156^\circ$ , die Paraverbindung bei  $160^\circ$ .

1. b) Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ , durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol,  $C_6H_5.CH_2OH$  (s. später) erhalten, bildet eine farblose, bei  $176^\circ$  siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure,  $C_6H_5.CO_2H$  (s. später) über.

Wird ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid erwärmt, so erhält man unter Salzsäureentwicklung das Benzylbenzol oder Diphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , eine in Nadeln krystallisirende, angenehm riechende, bei  $26^\circ$  schmelzende und bei  $261^\circ$  siedende Masse. Durch Oxydation geht es in Benzophenon,  $C_6H_5CO \cdot C_6H_5$  (s. später) über.

Diese Reaction erstreckt sich auf alle Chloride der Fettkörper und derjenigen aromatischen Verbindungen, welche das Chlor in der Seitenkette besitzen. Wird ein solches Chlorid mit irgend einem aromatischen Kohlenwasserstoff gemengt und mit Aluminiumchlorid versetzt, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine Verbindung der beiden organischen Stoffe.

So giebt Chlormethyl mit Benzol (bei Zusatz von Aluminiumchlorid) Toluol, aber auch Dimethylbenzol, Trimethylbenzol etc.:



Chloroform giebt unter gleichen Bedingungen mit Benzol Triphenylmethan  $CH(C_6H_5)_3$ , Acetylchlorid giebt mit Benzol Acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  u. s. w.

2. a) Dichlortoluol,  $C_6H_4Cl_2 \cdot CH_3$ , entsteht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol. Es siedet bei  $196^\circ$  und geht durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Dichlordracylsäure,  $C_6H_3Cl_2 \cdot COOH$ , über.

2. b) Monochlorbenzylchlorid,  $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Chlortoluol erhalten. Es siedet bei  $214^\circ$ . Durch Oxydation geht es in Chlorderacylsäure über.

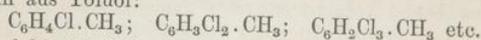
2. c) Benzalchlorid,  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ , entsteht entweder durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Benzylaldehyd (Bittermandelöl)  $C_6H_5 \cdot CHO$ . Es siedet bei  $207^\circ$ . Durch Oxydation wird es in Benzoesäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H$ , verwandelt.

3. a) Trichlortoluol,  $C_6H_2Cl_3 \cdot CH_3$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol erhalten. Es siedet bei  $235^\circ$  und wird durch Oxydation in Trichlordracylsäure,  $C_6H_2Cl_3 \cdot CO_2H$ , übergeführt.

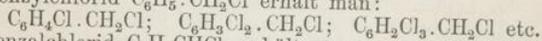
3. b) Dichlorbenzylchlorid,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$ , wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Dichlortoluol erhalten. Es siedet bei  $241^\circ$  und geht durch Oxydation in Dichlordracylsäure,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ , über.

Wir wollen damit die Darstellungsweise der Chlorsubstitutionsproducte des Toluols schliessen, weil wir jetzt die Art der Erzeugung aller übrigen Producte leicht ableiten können.

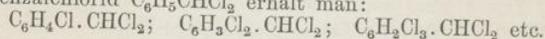
Es entsteht also durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol je nach der Dauer der Einwirkung entweder  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  oder  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CCl_3$ . Wird statt des Toluols ein chlorirtes Toluol angewendet, so erhält man die weiteren gechlorten Producte, also aus Monochlortoluol  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$  erhält man  $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$  und  $C_6H_4Cl \cdot CHCl_2$  und  $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$ , aus Dichlortoluol  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_3$  erhält man  $C_6H_3Cl_2 \cdot CH_2Cl$ ,  $C_6H_3Cl_2 \cdot CHCl_2$  und  $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$  u. s. w. Man kann also stets das Chlor in die Seitenkette des Toluols nach Belieben einführen. Ebenso leicht lässt sich aber das Chlor in den Benzolkern einführen, wenn man entweder bei der Operation das Toluol abkühlt, oder es mit Jod mischt. Auf diese Weise erhält man aus Toluol:



Aus Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  erhält man:



Aus Benzalchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  erhält man:



u. s. f.

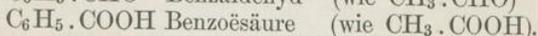
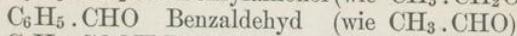
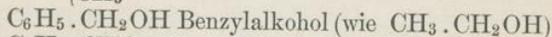
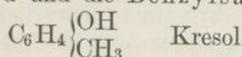
Aehnlich wie das Chlor wirken Brom und Jod auf Toluol ein, die vielen Brom- und Jodderivate des Toluols gleichen den Chlorderivaten und können daher übergangen werden.

Doch die Nitroderivate des Toluols müssen wir etwas näher anführen. Es sind nach der Theorie drei Mononitroderivate möglich, in welchen die Nitrogruppe im Benzolkern sich befindet. Alle drei sind dargestellt worden, und zwar erhält man zwei von ihnen, die Ortho- und die Paraverbindung, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol. Das Orthonitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.2) ist flüssig, siedet bei  $223^\circ$  und wird durch Kochen mit Chromsäurelösung vollständig zerstört, durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Orthonitrobenzoesäure oxydirt. Das Paranitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.4), ist fest, schmilzt bei  $54^\circ$ , siedet bei  $236^\circ$  und wird zu Paranitrobenzoesäure oxydirt. Das Metanitrotoluol,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_3$  (1.3), wird auf indirectem Wege dargestellt (Nitroamidotoluol wird in Diazonitrotoluol und dieses durch Kochen mit Alkohol in Nitrotoluol übergeführt). Es schmilzt bei  $16^\circ$ , siedet bei  $231^\circ$  und liefert bei der Oxydation die Metanitrobenzoesäure.

Das vierte Nitroderivat des Toluols, bei welchem die Nitrogruppe in der Seitenkette sich befindet,  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ , ist noch nicht dargestellt worden.

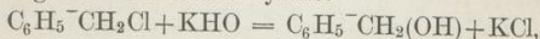
Alle vier Monohydroxylderivate des Toluols sind dargestellt worden, diejenigen, welche das OH im Benzolkern

enthalten, werden Kresole genannt, während das vierte, welches das OH in der Seitenkette CH<sub>3</sub> besitzt, Benzylalkohol heisst. Der Benzylalkohol ist ein wahrer, primärer Alkohol, er liefert bei seiner Oxydation den Benzylaldehyd und die Benzylsäure oder Benzoëssäure:



Die Kresole sind Phenole. Zwei von ihnen, das Ortho- und das Parakresol, kommen neben Phenol im Steinkohlentheer vor. Alle drei verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie das Phenol. Das Orthokresol schmilzt bei 31° und siedet bei 188°, das Metakresol ist flüssig und siedet bei 201°, das Parakresol schmilzt bei 36° und siedet bei 199°. Lässt man oxydirende Substanzen auf sie (oder vielmehr auf ihre Methyl- oder Essigsäureäther) einwirken, so wird das CH<sub>3</sub> in Carboxyl verwandelt, während das Hydroxyl unverändert bleibt. Man erhält so Körper von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH.CO<sub>2</sub>H. Diese Körper verhalten sich zu den Phenolen wie die Glycolsäuren zu den Alkoholen, sie sind zu gleicher Zeit Phenole und Säuren. Man bezeichnet sie gemeinschaftlich mit dem Namen Oxybenzoëssäuren.

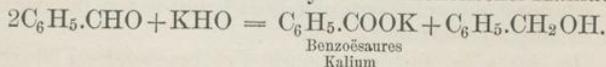
Benzylalkohol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>(OH) oder C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O. Der Benzylalkohol entsteht aus dem Benzylchlorid (welches durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt wird) durch Digeriren mit Kaliumhydrat:



ferner durch Reduction des Benzaldehyds:



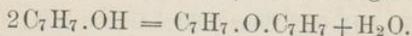
oder durch Kochen des Benzaldehyds mit alkoholischer Kalilauge:



Alle diese Entstehungsweisen zeigen aufs Deutlichste die Constitution des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol kann durch Digeriren mit Kalilauge kein Kresol erhalten werden, weil das im Benzolkern befindliche Chlor nicht leicht des Austausches fähig ist, dagegen verhält sich das Benzylchlorid in dieser Beziehung wie ein

Chlorid der Fettkörper. Dann ist der Uebergang des Benzaldehyds in den entsprechenden Alkohol durch Reduction ganz analog der Seite 88 erwähnten Reducirbarkeit aller Aldehyde in ihre Alkohole.

Der Benzylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 207° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydirt, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt:



Behandelt man den Benzylalkohol mit gasförmiger Salzsäure, so wird er in Benzylchlorid,  $C_6H_5.CH_2Cl$ , verwandelt.

Von zusammengesetzten Aethern des Benzylalkohols sind erwähnenswerth der

Essigsäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_2H_3O$  (Sdp. 210°)

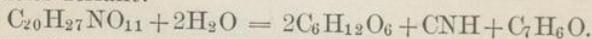
Benzoësäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_7H_5O$  und

Zimmtsäure-Benzyläther,  $C_7H_7.O.C_9H_7O$  (s. später).

Als Benzoësäure- und Zimmtsäureäther kommt der Benzylalkohol im Perubalsam und Tolubalsam vor.

Wir haben ausser den drei Kresolen  $C_6H_4.OH.CH_3$  und dem Benzylalkohol  $C_6H_5CH_2OH$  noch einen fünften Körper von der Formel  $C_7H_8O$  kennen gelernt, das Anisol,  $C_6H_5.O^-CH_3$ , den Methyläther des Phenols (s. S. 210).

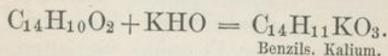
Benzaldehyd, **Bittermandelöl**,  $C_6H_5^-CHO$  oder  $C_7H_6O$ . Das Bittermandelöl kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, entsteht aber durch eine eigenthümliche Gährung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, eines Glucosids, welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:



Das Bittermandelöl wird erhalten durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, wobei es neben der Blausäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt und sich als schweres Oel aus dem Destillate abscheidet. Es entsteht ausserdem bei der Zersetzung des Benzalchlorids durch Schwefelsäure und beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Bleinitrat und Wasser.

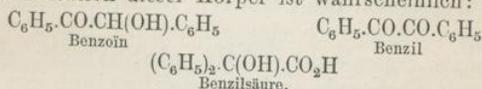
Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht, brennend schmeckt, bei 180° siedet und in Wasser ziemlich löslich ist. Es ist nicht giftig, während das rohe Bittermandelöl wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig wirkt. Das Bittermandelöl zeigt alle für

Aldehyde charakteristischen Eigenschaften: es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisierenden Verbindungen, geht durch oxydirende Mittel in Benzoësäure über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd,  $C_7H_6S$  etc. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Benzalchlorid,  $C_6H_5^-CHCl_2$ , verwandelt, d. h. sein Sauerstoff wird durch  $2Cl$  ersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl nitriert zu Nitrobenzaldehyd,  $C_6H_4(NO_2)^-CHO$ . Lässt man es mit Cyankalium vermischet einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in einen polymeren Körper, in Benzoin,  $C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O$ , welches in farblosen und geruchlosen Prismen krystallisiert, in Wasser unlöslich ist und durch Chlor, das ihm zwei H entzieht, in Benzil,  $C_{14}H_{10}O_2$  übergeführt wird. Das Benzil geht durch Wasserstoff wieder in Benzoin über, durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure,  $C_{14}H_{12}O_3$ .



Benzils. Kalium.

Die Constitution dieser Körper ist wahrscheinlich:



Durch Reduction mit Natriumamalgame oder mit Zink und Salzsäure geht das Bittermandelöl in sein Pinakon (S. 116) Hydrobenzoïn  $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  über, welches bei  $134^\circ$  schmelzende Tafeln bildet und durch Oxydation zunächst in Benzoin und Benzil, schliesslich in Benzoësäure übergeführt wird. Wie alle Pinakone spaltet das Hydrobenzoïn leicht Wasser ab und geht in das Pinakolin  $C_{14}H_{12}O$  (bei  $131^\circ$  schmelzend) über. Andererseits kann das Benzoin durch Zink und Salzsäure ebenfalls zu einer Verbindung  $C_{14}H_{12}O$ , Desoxybenzoïn (Phenylbenzylketon),  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Schmp.  $55^\circ$ ) reducirt werden.

Neben dem Hydrobenzoïn entsteht jedoch bei der Reduction des Bittermandelöls eine isomere Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$ , Isohydrobenzoïn, welche ebenfalls leicht Wasser abspaltet und in  $C_{14}H_{12}O$  (bei  $102^\circ$  schmelzend) übergeht.

Durch die Einwirkung von Ammoniak wird das Bittermandelöl in Hydrobenzamid  $C_{21}H_{18}N_2$  (bei  $110^\circ$  schmelzende Octaëder) übergeführt, welches beim Kochen mit Alkalien in das isomere stark basische Amarin (bei  $100^\circ$  schmelzende Prismen) und bei der Destillation in Lophin  $C_{21}H_{16}N_2$  (bei  $270^\circ$  schmelzende Nadeln) übergeht.

Das Bittermandelöl vereinigt sich ferner mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylglycolsäure  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CN$ , welches durch

Ammoniak leicht in das Nitril der Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$  übergeht. Beide Nitrile können durch Salzsäure leicht in Phenylglycolsäure  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , bez. Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  übergeführt werden.

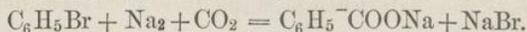
Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier von Sauerstoff befreiter Moleküle das Stilben,  $C_{14}H_{12} = C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ , also ein Aethylen, in welchem zwei H durch zwei Benzolreste vertreten sind (Diphenyläthylen). Dasselbe erhält man auch durch trockene Destillation des Benzylsulfids  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2S$ . Es krystallisiert in farblosen, dünnen Blättchen, die bei  $120^\circ$  schmelzen.

**Benzoësäure**, *Acidum benzoicum*,  $C_6H_5^-COOH$ . Die Benzoësäure ist die erste aromatische Carbonsäure, welcher wir begegnen. Wir haben zwar schon gesehen, dass die Phenole durch Eintritt der Nitrogruppe säureartigen Charakter annehmen. Doch werden wir unter den aromatischen Körpern einer grossen Anzahl wahrer Carbonsäuren begegnen und wollen hier vorausschicken, dass sich diese in jeder Weise wie die Säuren der Fettreihe verhalten.

Der Wasserstoff des Carboxyls ist leicht vertretbar durch Metalle; es ist also auch eine aromatische Säure, welche ein Carboxyl als Seitenkette enthält, einbasisch; eine Säure, welche zwei Carboxyle enthält, zweibasisch etc.

Die aromatischen Carbonsäuren können das Hydroxyl des Carboxyls austauschen gegen Chlor, Brom, Jod (Säurechloride etc.), gegen  $NH_2$  (Amide), gegen einen Säurerest (Anhydride), sie können durch trockene Destillation mit einem ameisensauren Salz in ihren Aldehyd, mit dem Salz einer anderen organischen Säure in ein Keton übergeführt werden. Als aromatische Säuren hingegen gestatten sie leicht die Einführung von Chlor, Brom, Jod, der Sulfongruppe, der Nitrogruppe und der Amidogruppe in den Benzolkern und liefern daher eine grosse Zahl von Derivaten, von denen immer mehrere isomere existieren müssen.

Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen vor. Sie entsteht durch Oxydation des Toluols und des Bittermandelöls, ferner aus Brombenzol durch das gleichzeitige Einwirkenlassen von Natrium und Kohlensäure:

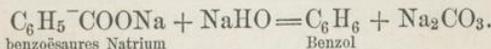
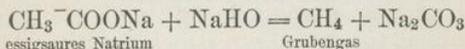


Sie wird gewöhnlich entweder durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimiert, (Darstellungsweise der offi-

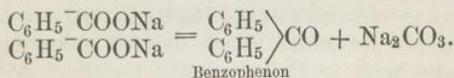
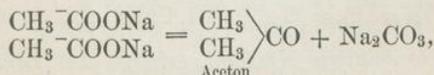
einellen Benzoësäure) oder durch Zersetzung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure (s. später), welche beim Kochen mit Säuren in Glycocoll und Benzoësäure zerfällt, oder endlich durch Erhitzen von Benzotrichlorid  $C_6H_5 \cdot CCl_3$  mit Wasser.

Die Benzoësäure stellt farblose, dünne, glänzende Blättchen dar, von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei  $120^\circ$ , siedet bei  $249^\circ$ , sublimirt jedoch schon unterhalb  $100^\circ$ . Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr löslich in Alkohol und Aether.

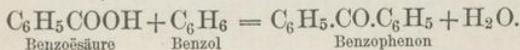
Sie ist eine einbasische Säure, bildet mit Basen meist in Wasser leicht lösliche Salze. Wird ein benzoësaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Benzol und ein kohlen-saures Salz. Diese Reaction ist analog der Bildung von Grubengas aus Essigsäure:



Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein Keton, das Benzophenon; wie aus einem essigsäuren Salz Aceton entsteht:



Die aromatischen Ketone entstehen auch, wenn man eine Säure und einen Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen Reihe angehören, mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt:



Das Benzophenon,  $C_{13}H_{10}O$ , ist ein in Prismen krystallisirender, bei  $49^\circ$  schmelzender und bei  $295^\circ$  siedender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch nasirenden Wasserstoff in Benzhydrol,  $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \rangle CH(OH)$  verwandelt wird (wie Aceton durch Wasserstoff in Isopropylalkohol übergeht).

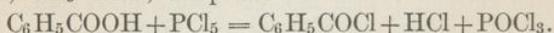
Das Benzhydrol ist also ein secundärer Alkohol, der zweimal den Benzolrest (wie Isopropylalkohol zweimal Methyl) neben der Gruppe CH(OH) enthält.

Durch trockene Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Salz mit einem Salz einer anderen organischen Säure erhält man gemischte Ketone, z. B. aus essigsäurem und benzoësaurem Salz Methylphenylketon oder Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{CO}$  etc.

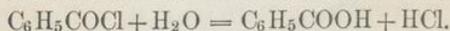
Durch Natriumamalgam geht es gleichfalls in den secundären Alkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , über.

Behandelt man Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man:

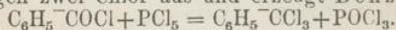
Benzoylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ , welches dem Acetylchlorid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}$ , entspricht:



Es ist eine farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 199° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich allmählich zu Benzoësäure und Salzsäure:



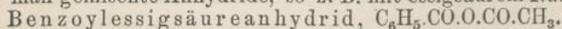
Das Benzoylchlorid tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so mit Kaliumjodid gegen Jod und erzeugt Benzoyljodid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COJ}$ ; mit Kaliumcyanid gegen Cyan und erzeugt Benzoylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCN}$ ; mit Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur (bei 200°) tauscht es dagegen seinen Sauerstoff gegen zwei Chlor aus und erzeugt Benzotrichlorid.



Mit benzoësaurem Natrium erzeugt das Benzoylchlorid

Benzoësäureanhydrid,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ , welches farblose, prismatische Krystalle bildet, bei 42° schmilzt, bei 350° siedet und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsäurem Natrium:

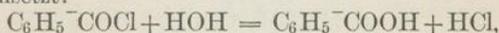


Endlich liefert das Benzoylchlorid mit Ammoniak das Benzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)$ , welches in Blättchen krystallisiert, bei 125° schmilzt, bei 288° siedet und in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es besitzt schwach basische Eigenschaften.

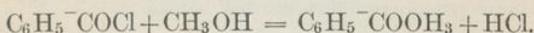
Die Benzoësäure tauscht ferner den Wasserstoff des Carboxyls gegen Alkoholradicale aus und bildet so zusammengesetzte Aether, z. B. Benzoësäure-Methyläther  $C_6H_5 \cdot COOCH_3$ , Benzoësäure-Aethyläther  $C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$  etc.

Diese Aether werden dargestellt, indem man Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol löst und gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung leitet.

Man könnte diese Aether auch darstellen durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf einen Alkohol. Wie sich nämlich Benzoylchlorid mit Wasser zu Benzoësäure und Salzsäure umsetzt:



so setzt es sich mit einem Alkohol zu einem zusammengesetzten Aether und Salzsäure um:

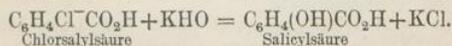


Auf diese Weise ist das Benzoësäure-Phenol erhalten worden,  $C_6H_5COOC_6H_5$ , eine in farblosen, bei  $66^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz, die unzersetzt flüchtig ist.

Alle Derivate der Benzoësäure, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, sind durch Substitutionen im Carboxyl entstanden. Wir wollen nun die im Benzolkern selbst stattfindenden Substitutionen erwähnen.

Monochlorbenzoësäuren,  $C_6H_4Cl \cdot COOH$ . Es giebt drei Verbindungen dieser Zusammensetzung, die auch verschiedene Namen tragen:

1) Chlorsalicylsäure, Orthochlorbenzoësäure, wird aus dem salicylsauren Natrium mittelst Phosphorchlorid dargestellt (s. später). Sie bildet bei  $137^\circ$  schmelzende farblose Krystalle, die durch nasgirenden Wasserstoff in Benzoësäure, durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure übergeführt werden können:



2) Metachlorbenzoësäure wird direct aus Benzoësäure durch die Einwirkung von Chlor erhalten. Sie bildet farblose, bei  $152^\circ$  schmelzende Nadeln.

3) Chlordracylsäure, Parachlorbenzoësäure, wird durch Oxydation des Monochlortoluols (1.4) erhalten. Sie bildet farblose, bei  $237^\circ$  schmelzende Schuppen.

In gleicher Weise sind die drei Brombenzoësäuren, die drei Jodbenzoësäuren und die drei Nitrobenzoësäuren bekannt.

Nitrobenzoësäuren,  $C_6H_4(NO_2)CO_2H$ . Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht hauptsächlich die Metanitrobenzoësäure, die anderen beiden in untergeordneter Menge. Die Metaverbindung bildet bei  $141^\circ$  schmelzende Nadeln, die Orthoverbindung auch durch Oxydation des Ortho-nitrotoluols zu erhalten, bildet bei  $147^\circ$  schmelzende Prismen, und die Paraverbindung, auch durch Oxydation des Nitrotoluols zu erhalten, stellt bei  $238^\circ$  schmelzende Blättchen dar.

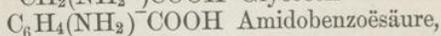
Durch Reduction werden sie in Amidobenzoësäuren verwandelt und liefern unter geeigneten Bedingungen die Oxazo-, Azo- und Hydrazoverbindungen.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, gehen die Nitrobenzoësäuren über in Oxazobenzoësäuren:  $C_6H_4(CO_2H).N_2O.C_6H_4(CO_2H)$ .

Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësäuren in Azobenzoësäuren,  $C_6H_4(CO_2H).N_2.C_6H_4(CO_2H)$ , welche durch weitere Reduktionsmittel in Hydrazobenzoësäuren,  $C_6H_4(CO_2H).NH.NH.C_6H_4(CO_2H)$ , übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die Azoverbindungen übergeführt werden können.

Ferner sind vier Dinitrobenzoësäuren bekannt, und endlich eine Trinitrobenzoësäure,  $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$ .

Amidobenzoësäuren,  $C_6H_4(NH_2)CO_2H$ . Entsprechend den Nitrobenzoësäuren sind die Amidobenzoësäuren. Alle drei Monamidobenzoësäuren sind bekannt. Sie haben sowohl basischen Charakter, weil sie sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen, als auch sauren, weil der Carboxylwasserstoff in ihnen leicht durch Metalle ausgetauscht werden kann. Man könnte diese Verbindung vergleichen mit dem Glycocoll (S. 102).



nur zeigen sie die für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Unterschiede.

Die drei Amidobenzoësäuren haben ebenfalls verschiedene Namen:

Orthoamidobenzoësäure, Anthranilsäure, entsteht auch durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydrat und Braunstein, krystallisirt in glänzenden gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei  $144^\circ$  und sublimirt unzersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure:



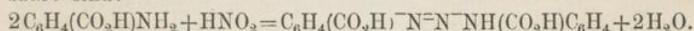
Metamidobenzoësäure, wird aus der entsprechenden Nitrobenzoësäure mittelst Ammoniumsulfhydrat dargestellt und

bildet farblose Prismen, welche bei 173° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Paramidobenzoësäure, Amidodracylsäure, aus der Nitrodracylsäure durch Ammoniumsulfhydrat dargestellt, bildet farblose Rhomboëder, die bei 186° schmelzen.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in Diazoverbindungen übergeführt.

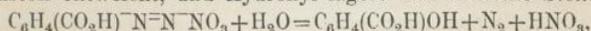
Leitet man salpetrige Säure in eine weingeistige Lösung von Amidobenzoësäure, so scheiden sich kleine orangefarbige Krystalle aus, welche die Amidobenzoësäure-Verbindung der Diazobenzoësäure sind:



Leitet man aber die salpetrige Säure durch eine wässrige Lösung von salpetersaurer Amidobenzoësäure, so erhält man salpetersaure Diazobenzoësäure:



In der salpetersauren Diazobenzoësäure kann der Salpetersäurerest  $\text{NO}_2$  gegen  $\text{Cl}$ ,  $\text{HSO}_4$  etc. ausgetauscht werden, wodurch das Chlorid, das Sulfat etc. der Diazobenzoësäure entsteht. Durch kochendes Wasser werden die Diazobenzoësäure-Verbindungen in gleicher Weise zersetzt wie die Diazobenzole, das Doppelatom Stickstoff entweicht, und Hydroxyl lagert sich an seine Stelle:

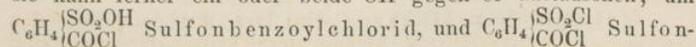


man erhält also Oxybenzoësäure.

Von den höher amidirten Benzoësäuren ist nur noch die Diamidobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ , zu erwähnen, welche durch Reduction der Dinitrobenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ , erhalten wird, wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit schwer krystallisirt, durch das Vorwalten der Amidgruppen keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, d. h. sich nicht mehr mit Basen vereinigt, dagegen mit zwei Aequivalenten Säure salzartige Verbindungen liefert.

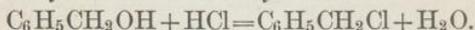
Wie das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  ein H gegen die Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  auszutauschen im Stande ist, um Benzolsulfonsäure zu bilden, so kann ein H im Benzolkern der Benzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ , durch  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzt werden, um Benzoësulfonsäure oder Sulfonylbenzoësäure zu liefern.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben Sulfonylbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$ , eine zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisirende saure Bariumsalz erwähnenswerth ist. Die Sulfonylbenzoësäure kann nitriert werden, sie kann ferner ein oder beide OH gegen Cl austauschen, um



benzoylbichlorid zu liefern, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen  $\text{NH}_2$  wiederum austauschen:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$  Sulfonbenzaminsäure und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \text{CONH}_2 \end{cases}$  Sulfonbenzamid.

Wir haben die Benzoësäure und den Benzaldehyd, das Bittermandelöl, als Derivate des Benzylalkohols kennen gelernt, wir haben ferner den Benzylalkohol als wahren Alkohol erkannt, der in seinen charakteristischen Eigenschaften den Alkoholen der Fettkörper gleicht, und wollen nun einige seiner Derivate näher betrachten. Zunächst erhalten wir, wie oben S. 230 bereits erwähnt, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in den Benzylalkohol das Benzylchlorid, wie aus Aethylalkohol das Aethylchlorid:



Das Benzylchlorid tauscht, weil es sich wie ein Chlorid der Fettkörper verhält, sein Chlor leicht aus.

Durch Kochen des Benzylchlorids mit Kalilauge wird der Benzylalkohol regenerirt:

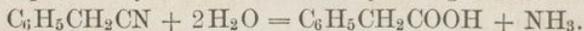


Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak wird das Benzylchlorid in die salzsauren Verbindungen von Benzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Dibenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$  und Tribenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ , übergeführt.

Das Benzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ist eine mit Wasser mischbare, bei  $183^\circ$  siedende Flüssigkeit von stark basischem Charakter; das Dibenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; das Tribenzylamin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ , ist ein bei  $91^\circ$  schmelzender, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper.

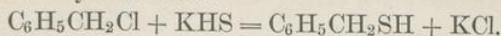
Mit Phosphorwasserstoff giebt das Benzylchlorid die entsprechenden Phosphine, Benzylphosphin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PH}_2$ , Dibenzylphosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PH}$  und Tribenzylphosphin,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}$ .

Mit Cyankalium liefert das Benzylchlorid das Benzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ , welches durch Kochen mit Kali eine der Benzoësäure homologe Säure liefert:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ , die Alphetoluylsäure oder Phenyllessigsäure:



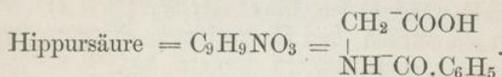
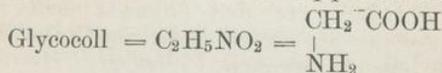
Durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat

ist die dem Benzylalkohol entsprechende Schwefelverbindung, das Mercaptan der Benzylreihe, dargestellt worden, welches Benzylsulphydrat heisst:

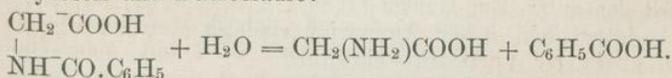


Es ist ein farbloses, widrig riechendes Oel, welches in seinen Eigenschaften dem Aethylmercaptan gleicht. Auch das Benzylsulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$ , und das Benzylbisulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$  sind dargestellt worden.

Von der Benzoësäure leitet sich noch ein Körper ab, der im thierischen Organismus gebildet wird und Benzoylglycocoll ist. Man nennt ihn Hippursäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ :



Die **Hippursäure** kommt als Natrium- und Calciumsalz im Harn der Grasfresser vor und dankt ihren Ursprung dort jedenfalls der Benzoësäure oder einer im Organismus in Benzoësäure sich verwandelnden Substanz, denn nach dem Genuss von Benzoësäure ist stets im Harn Hippursäure vorhanden, und zwar wird die ganze Menge der genossenen Benzoësäure in Form von Hippursäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Sie krystallisirt in dicken Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber lösliche Salze. Sie ist einbasisch. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:



Sie kann auch künstlich dargestellt werden aus Benzoylchlorid und Glycocoll-Silber:



Durch salpetrige Säure wird das zweiwerthige Imid NH durch O ersetzt, man erhält alsdann die

Benzoylglycolsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOH} \\ | \\ \text{O-CO-C}_6\text{H}_5 \end{array}$  oder  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , also Glycol-  
säure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzoyl ver-  
treten ist. Der Hippursäureäther,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{NH-CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , und aus die-  
sem das Hippuramid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CONH}_2 \\ | \\ \text{NH-CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , sind ebenfalls leicht dar-  
stellbar.

Wir übergehen sehr viele Derivate des Benzyls, weil ihre Entstehungsweisen ganz analog sind denen der Aethyl-derivate.

Dihydroxylderivate des Toluols sind nach der Theorie neun möglich, sechs von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$  und drei von der Constitution  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})$ . Die sechs ersteren würden den Dihydroxyderivaten des Benzols entsprechen, sie würden dem Hydrochinon, Brenzcatechin etc. ähnlich sein, die drei letzteren dagegen würden sowohl phenolartigen als alkoholischen Charakter zeigen.

Von allen diesen sind nur wenige Verbindungen bekannt. Zu den sechs ersteren gehört das Orcin,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OH})\text{CH}_3$  oder  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , welches das Zersetzungsproduct mancher Farbflechtenstoffe (Rocelle- und Lecanorarten) ist.

Es ist eine in Prismen krystallisirende Substanz, die bei  $86^\circ$  schmilzt und bei  $290^\circ$  siedet, wird durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt und färbt sich an der Luft durch theilweise Oxydation röthlich. Wenn es mit Ammoniak übergossen an der Luft stehen bleibt, so bildet sich ein rother Farbstoff Orcein, eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rothes Pulver gefällt wird. Das Orcein bildet den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Orseille bekannten Farbstoffe.

Lässt man neben Ammoniak zugleich Natriumcarbonat auf Orcin bei Luftzutritt einwirken, so erhält man eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein rothes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

Ein Methyläther des dem Brenzcatechin entsprechenden Dihydroxyderivates des Toluols ist das Kreosol,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{.CH}_3\text{.OH.OCH}_3$  oder  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , welches neben dem Monomethyläther des Brenzcatechins selbst, dem Guajacol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.OH.OCH}_3$ , in den Destillationsproducten des Buchenholzes, dem Buchen-

holztheer, vorkommt. Beide sind Oele, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge erzeugen.

Mit chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure liefern sie dem Chloranil homologe Verbindungen  $C_7H_2Cl_4O_2$  und  $C_8H_4Cl_4O_2$ .

Unter dem Namen Kreosot kommen zwei Producte in den Handel, die wesentlich von einander verschieden sind:

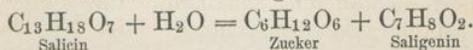
1) Steinkohlentheerkreosot, überwiegend aus Phenol bestehend, neben geringen Mengen von Kreosol und Guajacol, Brenzcatechin und Phlorol. Das sog. krystallisirte Kreosot ist nichts anderes als Phenol.

2) Buchenholztheerkreosot, vornehmlich aus Kreosol und Guajacol bestehend.

Gechlortes Chinon und Hydrochinon des Toluols können in derselben Weise dargestellt werden wie die gechlorten Chinone des Benzols. So sind das Trichlortoluchinon  $C_6Cl_3.CH_3.O_2$  und Trichlortolhydrochinon,  $C_6Cl_3(CH_3)(OH)_2$  nebst ihren Derivaten erhalten worden.

Von der oben erwähnten zweiten Gattung von Dihydroxyderivaten des Toluols, welche zum Theil Phenole und zum Theil eigentliche Alkohole sind, sind alle drei bekannt, der Orthooxybenzylalkohol oder Salicylalkohol, der Metaoxybenzylalkohol und der Paraoxybenzylalkohol. Von allen dreien, welche die Zusammensetzung  $C_6H_4.OH.CH_2OH$  besitzen, sind auch die Aldehyde ( $C_6H_4.OH.CHO$ ) und die Säuren ( $C_6H_4.OH.CO_2H$ ) bekannt.

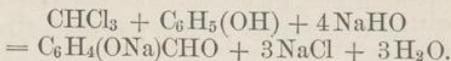
Der Salicylalkohol oder das Saligenin,  $C_7H_8O_2$ , Orthooxybenzylalkohol, wird aus dem Salicin, einem in der Weidenrinde vorkommenden Glycosid, beim Behandeln desselben mit einem Ferment dargestellt:



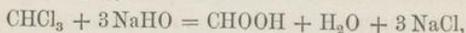
Das Saligenin krystallisirt in perlmutterglänzenden Tafeln, die bei  $82^\circ$  schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt und geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Durch verdünnte Säuren wird es in ein Harz Saliretin,  $C_{14}H_{14}O_3$ , verwandelt.

Salicylaldehyd oder Salicylige Säure,  $C_7H_6O_2$ , kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, entsteht aus dem Salicin

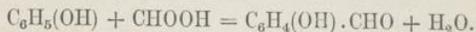
durch Oxydationsmittel und neben Paroxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung:



Durch die Einwirkung von Natriumhydrat auf Chloroform entsteht Ameisensäure:



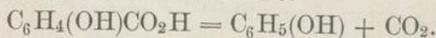
welche in statu nascendi sich unter Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  mit Phenol vereinigt:



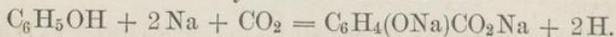
Es entspricht diese Reaction vollständig der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium (s. bei Salicylsäure), nur dass dort die Säure, hier der Aldehyd gebildet wird.

Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei  $196^\circ$  siedende, in Wasser wenig, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettroth färbt und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsproducte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoësäure isomer.

Salicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ , bildet als Methyläther den Hauptbestandtheil des Wintergreenöls (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydrat und bildet eine in Prismen krystallisirende, bei  $156^\circ$  schmelzende Substanz, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, vereinigt sich aber, da sie zugleich ein Phenol ist, mit zwei Aequivalenten einer starken Base (Alkali und Erdalkali). Ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Kalk destillirt zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure:

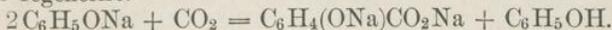


Die Salicylsäure kann auch synthetisch dargestellt werden: Trägt man in heisses Phenol Natrium in kleinen Stücken ein, während man zu gleicher Zeit Kohlensäure hindurch leitet, so entsteht salicylsaures Natrium:



Ebenso entsteht salicylsaures Natrium, wenn trockenes Phe-

nolnatrium  $C_6H_5ONa$  (welches aus Phenol und Natriumhydrat dargestellt wird), im Kohlensäurestrom auf  $180^\circ$  erhitzt wird. Dabei wird zu gleicher Zeit die Hälfte des Phenols regenerirt:



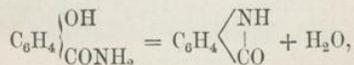
Diese letztere Methode wird zur fabrikmässigen Darstellung der Salicylsäure benutzt. Die Salicylsäure besitzt weder Geruch noch Geschmack, wirkt desinficirend und wird daher in der Medicin als Desinfectionsmittel (statt des Phenols) verwendet.

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie Substitutionsproducte, ferner ist ihr Anhydrid:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} O \\ | \\ CO \end{array} \right\}$  dargestellt worden.

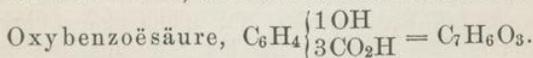
Aus der Nitrosalicylsäure,  $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$ , welche aus Salicin mit Salpetersäure erhalten wird, entsteht durch Reduction die Amidosalicylsäure, welche noch schwach saure Eigenschaften besitzt.

Aus dem Gaultheriaöl erhält man durch Einwirkung von Ammoniak Salicylamid,  $C_6H_4(OH)CO(NH_2)$ , welches in bei  $132^\circ$  schmelzenden Blättchen krystallisirt und bei  $290^\circ$  unter Zersetzung siedet.

Dabei entsteht unter Austritt von Wasser Salicylimid:  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ | \\ CO \end{array} \right\}$ :



welches eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz ist.



Die Amidobenzoësäure liefert, wie wir oben gesehen haben, (S. 241), mit salpetriger Säure Diazobenzoësäurenitrat, und dieses zerfällt mit Wasser in Oxybenzoësäure. In gleicher Weise entsteht durch Schmelzen von Metasulfonbenzoësäure mit Kaliumhydrat Metoxybenzoësäure.

Die Oxybenzoësäure bildet kleine, farblose, undeutliche Krystalle, die bei  $200^\circ$  schmelzen und in Wasser wenig löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure und liefert leicht Substitutionsproducte. Ihre Salze färben nicht Eisenchloridlösung. Durch Reductionsmittel wird sie in ihren Aldehyd,  $C_6H_4OH \cdot CHO$  (1.3), schliesslich in ihren Alkohol  $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_2OH$  übergeführt.

Paroxybenzaldehyd,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} 1\ OH \\ | \\ 4\ CHO \end{array} \right\}$ , entsteht neben Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenol und wird

dadurch von diesem getrennt, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Wasser destillirt, wobei der Salicylaldehyd mit den Wasserdämpfen überdestillirt, während der Paroxybenzaldehyd zurückbleibt und beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt. Er bildet bei 115–116° schmelzende Nadeln, ist schwer in Wasser löslich und färbt Eisenchlorid schmutzig violett. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht er in Paroxybenzylalkohol über.

Paroxybenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} | \\ 1OH \\ | \\ 4CO_2H \end{matrix} = C_7H_6O_3$ , entsteht in derselben Weise aus Amidodracylsäure, wie die Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 200–210°, wie die Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure entsteht. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 210° schmelzen. In ihren sonstigen Reactionen verhält sie sich den ihr isomeren Säuren analog.

Die Methyläther des Paroxybenzylalkohols, Paroxybenzaldehyds und der Paroxybenzoësäure sind schon seit längerer Zeit bekannt und zuerst aus dem Anisöl dargestellt worden. Sie haben daher die Namen Anisalkohol, Anisaldehyd und Anissäure erhalten:  $C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$  Anisalkohol;  $C_6H_4(OCH_3).CHO$  Anisaldehyd;  $C_6H_4(OCH_3).CO_2H$  Anissäure.

Anisalkohol,  $C_6H_4.OCH_3.CH_2OH = C_8H_{10}O_2$ , wird aus dem Anisaldehyd mittelst Natriumamalgam dargestellt und bildet farblose Nadeln, die bei 25° schmelzen und bei 258° sieden.

Anisaldehyd oder Anisylige Säure,  $C_6H_4(OCH_3)CHO = C_8H_8O_2$ , wird aus dem Anisöl und Fenchelöl durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist eine farblose, bei 248° siedende Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen liefert, und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

Die Anissäure,  $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$  wird aus dem Anisaldehyd oder direct aus dem Anisöl dargestellt, ist auch künstlich durch Methylierung der Paroxybenzoësäure erzeugt worden, und bildet farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

Von weiteren hydroxyilirten Producten des Toluols sind nur die Carbonsäuren von grösserer Wichtigkeit:

1) Von den sechs theoretisch möglichen Säuren:  $C_6H_3 \begin{matrix} (OH)_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$  sind erwähnenswerth: die Oxysalicylsäure, die Paraoxysalicylsäure und die Protocatechusäure.

Die Oxysalicylsäure und die Paraoxysalicylsäure sind aus den entsprechenden Amiden der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure dargestellt worden, indem man die Amide in die Diazoverbindungen, und diese in die Hydroxylverbindungen verwandelte. Die Protocatechusäure,  $C_7H_6O_4$ , ist das Zersetzungsproduct vieler Gerbsäuren (Catechin etc.) und krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei  $199^\circ$  schmelzen und dann in Kohlensäure und Brenzcatechin zerfallen.

Der Dimethyläther der Protocatechusäure  $C_6H_3 \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$ , die Veratrumsäure, kommt im Sabadillsamen vor und bildet bei  $180^\circ$  schmelzende Nadeln.

Ein der Protocatechusäure nahestehender Körper, der Methyläther des Aldehyds derselben, ist der in der Vanille vorkommende und Vanillin genannte Stoff:  $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OH \\ | \\ CHO \end{matrix}$ .

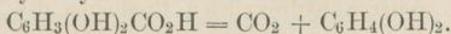
Das Vanillin entsteht durch Oxydation des aus dem Coniferin (s. später) erhaltenen Körpers  $C_{10}H_{12}O_3$  und ist ein in Nadeln krystallisirender, intensiv nach Vanille riechender, bei  $80^\circ$  schmelzender Körper.

Das aus dem Coniferin direct zu erhaltende Spaltungsproduct, welches die Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}O_3$  besitzt, ist wahrscheinlich

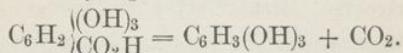
$C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OH \\ | \\ CH=CH-CH_2OH \end{matrix}$  constituirt, und würde alsdann zum Zimmt-

alkohol (s. später) in naher Beziehung stehen. Die Oxysalicylsäure ihrerseits entsteht durch Einwirkung schmelzenden Kaliumhydrats auf einen in der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) vorkommenden Stoff  $C_4H_{10}O_5$ , Gentisin genannt.

Bei der Destillation zerfallen die Oxysalicylsäure in Kohlensäure und Hydrochinon, Protocatechusäure in Kohlensäure und Brenzcatechin, Paraoxysalicylsäure in Kohlensäure und Resorcin:



Ferner 2) als letztes Hydroxylderivat die **Gallussäure**  $C_6H_2 \begin{matrix} (OH)_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} = C_7H_6O_5$ . Die Gallussäure entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure, krystallisirt mit einem Mol. Wasser in feinen, glänzenden farblosen Nadeln, die bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verlieren und bei  $200^\circ$  schmelzen, besitzt einen schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack, giebt mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallussäure:



Die Salze der Gallussäure ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydiren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden, und man wendet die Gallussäure deshalb in der Photographie an.

Digallussäure, (Gerbsäure, Tannin)  $C_{14}H_{10}O_9$ , ein Aether der Gallussäure  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$  ist in den Galläpfeln, dem Sumach und vielen anderen Pflanzen enthalten und kann auch aus der Gallussäure, durch Erhitzen derselben mit Phosphoroxychlorid oder mit einer Lösung von Arsensäure dargestellt werden. Gewöhnlich wird sie aus den Galläpfeln durch Ausziehen derselben mit weingeisthaltigem Aether dargestellt. Sie ist eine amorphe Masse von zusammenziehendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blauschwarze Fällung. Aus ihrer Lösung wird sie durch Leimlösung, durch Brechweinstein, namentlich aber durch thierische Haut, welche dadurch in Leder verwandelt wird, gefällt.

Ihr ähnlich sind die Gerbsäuren, welche in der Eichenrinde, in der Chinarinde, im Catechu, in der Farnwurzel, der Tormentillwurzel, im Gelbholz, in den Kaffeebohnen etc. enthalten sind. Dieselben sind jedoch theilweise noch nicht genauer untersucht.

Amidoderivate des Toluols. Wir haben bereits ein Amidoderivat des Toluols kennen gelernt, das Benzylamin,

$C_6H_5.CH_2(NH_2)$ . In diesem befindet sich die Amidogruppe in der Seitenkette. Wenn jedoch die Amidogruppe im Benzolkern selbst Wasserstoff vertritt, so haben wir für das erste Amidoprodukt schon drei Isomere. Sie heissen Toluidine, sind in jeder Beziehung dem Anilin sehr ähnlich und werden nach der gewöhnlichen Methode, durch Reduction der Nitrotoluole, dargestellt.

Aus den beiden flüssigen Nitrotoluolen erhält man zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Toluidine, Orthotoluidin und Metatoluidin, welche beide bei  $198^\circ$  siedend und mit Chlorkalklösung eine violette Färbung erzeugen; aus dem dritten Nitrotoluol, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, erhält man auch ein krystallisirendes Toluidin, das Paratoluidin welches bei  $45^\circ$  schmilzt und ebenfalls bei  $198^\circ$  siedet.

Alle drei Toluidine liefern ebenso zahlreiche Derivate, als das Anilin, welche unter einander isomer sind und sich von den entsprechenden Anilinderivaten durch das Plus von  $CH_2$  unterscheiden. Wir wollen sie hier übergehen.

---

Im Anschluss an das Toluidin sei hier eine Anzahl sehr complicirter Verbindungen beschrieben, welche als Farbstoffe in den Gewerben eine wichtige Rolle spielen und durch Erhitzen eines Gemenges von Anilin und Toluidin (hochsiedendes Anilin) mit schwach oxydirenden Mitteln dargestellt werden. Sie haben den Namen Anilinfarbstoffe.

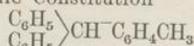
Der einfachste dieser Farbstoffe, aus welchem die anderen zum grossen Theil dargestellt werden, ist das Fuchsin, und wird durch Erhitzen des sog. käuflichen Anilins mit Arsensäure, Quecksilberchlorid, Nitrobenzol etc. gewonnen.

Das Fuchsin ist gewöhnlich entweder das salzsaure, oder schwefelsaure oder essigsäure Salz der in freiem Zustande nicht existirenden Base  $C_{20}H_{19}N_3$  Rosanilin, und hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{19}N_3.HCl$  etc. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln von prächtiger, metallisch glänzender, grüner Farbe, ist wenig löslich in Wasser, leicht mit intensiv rother Farbe löslich in Weingeist. Es färbt Wolle und Seide roth. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des

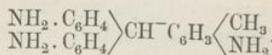
Fuchsin verschwindet die rothe Farbe, und beim Auflösen desselben in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich das dreifach salzsaure Salz  $C_{20}H_{19}N_3 \cdot 3HCl$  in gelbbraunen Nadeln ab, die beim Erhitzen und durch Wasser leicht sich in Fuchsin zurückverwandeln.

Wird die Lösung des Fuchsin, am besten des essigsauren Salzes, mit Ammoniak versetzt, so erhält man einen in reinem Zustande völlig farblosen Niederschlag, welcher, weil er äusserst leicht durch Säuren und schon durch die Kohlensäure der Luft unter Rothfärbung in Fuchsin sich zurückverwandelt, als die freie Base des Fuchsin betrachtet und Rosanilin genannt wurde. Er hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{21}N_3O = C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ . Durch Wasserstoff in *statu nascente*, z. B. Zink- und Salzsäure, wird das Fuchsin in eine um 2H reichere Verbindung übergeführt, in das nicht gefärbte Salz der ebenfalls farblosen Base  $C_{20}H_{21}N_3$ , welche deshalb den Namen Leukanilin erhalten hat.

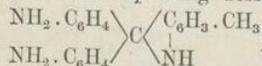
Das Leukanilin  $C_{20}H_{21}N_3$  leitet sich von einem Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{18}$  her, dem die Constitution



Diphenyltolylmethan, zukommt und ist das Triamidoderivat desselben:



Das Rosanilinhydrat  $C_{20}H_{21}N_3O$  dagegen ist das Hydroxylderivat des Leukanilins mit der Constitution  $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2$ , und die Verbindung  $C_{20}H_{19}N_3$  endlich, deren Salze die Fuchsin sind, ist ein eigenthümliches Condensationsproduct des Rosanilins, entstanden durch Wasserabspaltung desselben:

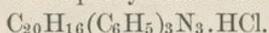


Durch Oxydation gehen die Salze des Leukanilins wieder in Fuchsin über.

Man sieht leicht, dass dem Fuchsin ähnliche Stoffe entstehen müssen, wenn statt des Toluidins höher methyilirte Aniline mit schwach oxydirenden Stoffen erhitzt werden.

Die mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome können leicht durch Kohlenstoffreste ersetzt werden. So erhält man durch Erhitzen von Rosanilin mit Chlor- oder Jodmethyl das Methylviolett, welches auch durch Erhitzen von Dimethylanilin mit salpetersaurem Kupfer und Kochsalz

gewonnen werden kann. Es ist  $C_{20}H_{14}(CH_3)_5.N_3.HCl$  zusammengesetzt. Entsprechend gefärbt und zusammengesetzt ist das Aethylviolett. Dagegen entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Fuchsin auf  $180^\circ$  ein blauer Farbstoff, das Anilinblau, welches triphenylirtes Fuchsin ist:



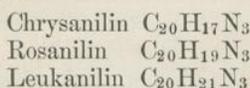
Das Methylviolett ist in trockenem Zustande goldgelb, das Anilinblau ein kupferglänzendes, bläulich braunes Pulver.

Zu erwähnen ist noch das sog. Jodgrün, welches die Zusammensetzung  $C_{20}H_{14}(CH_3)_5N_3.CH_3Cl + H_2O$  besitzt und in Prismen mit prächtigem, cantharidengrünem Metallglanz krystallisirt. Es wird durch Erhitzen von essigsäurem Rosanilin, Chlormethyl und Methylalkohol dargestellt.

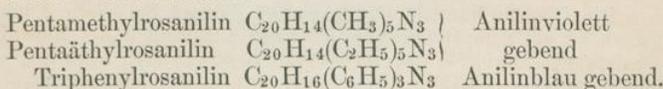
Neben dem Fuchsin entsteht bei der Einwirkung von Arsensäure etc. auf toluidinhaltiges Anilin das Salz einer anderen Base, welche wegen der gelben Farbe ihrer Salze Chrysanilin heisst:  $C_{20}H_{17}N_3$ .

Das Chrysanilin vereinigt sich mit einem und mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

Wir haben also:



und aus dem Rosanilin:



Ferner ist ein unter dem Namen Mauve in der Technik bezeichneter violetter Farbstoff zu erwähnen, das salzsaure Salz des Mauveins,  $C_{27}H_{24}N_4$ , welches durch Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. von chromsaurem Kalium, auf toluidinhaltiges Anilin erhalten wird. Seine Constitution ist nicht bekannt.

Wird die Lösung von Anilin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kalium versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der an der Luft sich höher oxydirt und schwarz wird, Anilinschwarz. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht ermittelt.

Zum Rosanilin in naher Beziehung steht die Rosolsäure  $C_{19}H_{14}O_3$  und  $C_{20}H_{16}O_3$ , entweder  $\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \left\langle C \begin{matrix} C_6H_4 \\ O \end{matrix} \right\rangle$  oder  $\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ C_6H_4(OH) \end{matrix} \left\langle C \begin{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3 \\ O \end{matrix} \right\rangle$ . Sie entsteht beim Erwärmen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure auf  $150^\circ$ , bildet stark glänzende rothe Prismen mit blauem oder grünem Reflex, schmilzt unter Zersetzung oberhalb  $220^\circ$  und wird durch reducirende Stoffe in Leukorosolsäure  $C_{19}H_{16}O_3$  oder  $C_{20}H_{18}O_3$  verwandelt, welche aus Essigsäure in farblosen dicken Prismen krystallisirt.

Die Leukorosolsäure ist das Trihydroxylderivat des Diphenyltolylmethans, die Rosolsäure selbst das Oxydationsproduct desselben.

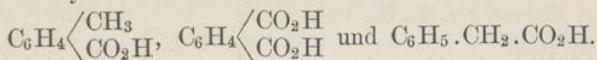
### Xylol.

Von den Benzolderivaten, welche mehr Kohlenwasserstoffreste als ein Methyl enthalten, können wir nur die wichtigsten hervorheben. Sind zwei H des Benzols durch Methyl ausgetauscht, so erhält man je nach der gegenseitigen Stellung der beiden Methylene drei isomere Körper, die Dimethylbenzole:  $C_6H_4(CH_3)_2$  oder  $C_8H_{10}$ . Mit ihnen ist endlich noch das Aethylbenzol  $C_6H_5(C_2H_5)$  oder  $C_8H_{10}$  isomer.

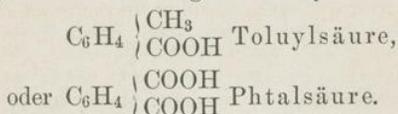
Die Dimethylbenzole sind künstlich dargestellt worden, kommen aber auch im Steinkohlentheer neben Benzol und Toluol vor, sie heissen Xylole. Das Aethylbenzol ist nur künstlich erhalten worden. Die Dimethylbenzole werden aus dem betreffenden Chlor- oder Bromtoluol und Jodmethyl mittelst Natrium, das Aethylbenzol aus Chlorbenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestellt. Die Xylole siedeln bei etwa  $140^\circ$ , das Aethylbenzol bei  $134^\circ$ , und gleichen in ihren Eigenschaften dem Benzol und Toluol. Es sind Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe bekannt.

Die Phenole der Xylole und des Aethylbenzols sind zum Theil bekannt. Sie besitzen die für alle Phenole charakteristischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber vom eigentlichen Phenol,  $C_6H_5O$ , so wenig, dass sie übergangen werden können. Ebenso braucht ein von einem Dimethylbenzol sich herleitender Alkohol,  $C_6H_4 \begin{matrix} (CH_3) \\ | \\ (CH_2)OH \end{matrix}$ , welcher Tolylalkohol heisst, hier nicht näher beschrieben zu werden.

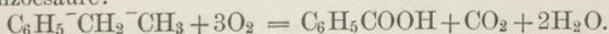
Höheres Interesse gewähren die von den Xylole und dem Aethylbenzol sich herleitenden Säuren:



Behandelt man nämlich ein Dimethylbenzol mit oxydierenden Mitteln, so wird das Methyl in Carboxyl oxydirt, und man erhält je nach der Energie der Oxydation:



Versucht man das Aethylbenzol zu oxydiren, so wird der Kohlenstoff des Aethyls, welcher mit dem Benzolkern verbunden ist, oxydirt, und man erhält neben Kohlensäure Benzoëssäure:



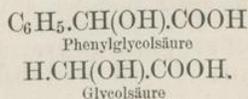
Es ist aber eine den drei Toluylsäuren isomere Säure des Aethylbenzols bekannt, die Phenylessigsäure, oder Alphetoluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Es giebt demnach drei Toluylsäuren und drei Phtalsäuren, und den Toluylsäuren schliesst sich noch die Alphetoluylsäure an. Die Orthotoluylsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  bildet lange, feine, bei 102° schmelzende Nadeln, die Metatoluylsäure bildet farblose, bei 109° schmelzende Nadeln und die Paratoluylsäure farblose, bei 178° schmelzende Nadeln.

Die Alphetoluylsäure entsteht beim Kochen des Benzylcyanids mit Kalilauge, bildet der Benzoëssäure ähnliche Blätter, schmilzt bei 76.5° und siedet unzersetzt bei 261–262°.

Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure werden die drei Toluylsäuren in die drei entsprechenden Phtalsäuren, die Alphetoluylsäure in Benzoëssäure übergeführt.

An die Alphetoluylsäure oder Phenylessigsäure reiht sich die Phenylglycolsäure oder Mandelsäure an:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ , diese steht also zur Phenylessigsäure in demselben Verhältniss, wie die Glycolsäure zur Essigsäure:



Die Mandelsäure wird durch Kochen eines Gemisches von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure dargestellt:  $C_6H_5.CHO + CNH + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).COOH + NH_3$ , also in analoger Reaction wie die Milchsäure aus dem Acetaldehyd (s. S. 118). Sie bildet bei  $115^\circ$  schmelzende Tafeln oder Prismen.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht sie zunächst in Phenylglyoxylsäure, dann in Bittermandelöl und Kohlensäure, schliesslich in Benzoëssäure über; durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure wird sie in Alphetolylsäure übergeführt.

Die Phenylglyoxylsäure  $C_6H_5.CO.CO_2H$ , auch durch Zersetzen des Benzoylcyanids zu erhalten, bildet bei  $66^\circ$  schmelzende Krystalle.

Werden die Toluylsäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so wird, wie oben erwähnt, auch das zweite Methyl in Carboxyl verwandelt, es entstehen dann Verbindungen von der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ . Diese Dicarbonsäuren des Benzols heissen Phtalsäuren, sind zweibasisch und sind in den drei möglichen isomeren Gliedern bekannt.

1) Phtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Orthoverbindung und wird am besten aus einem Kohlenwasserstoff Naphtalin  $C_{10}H_8$  (den wir später kennen lernen werden) durch Oxydation mittelst Salpetersäure dargestellt. Sie ist eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche zweibasische Säure, welche beim Erhitzen zuerst (bei  $178^\circ$ ) schmilzt und dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ , zerfällt. Es sind verschiedene Chlor- und Nitrosubstitutionsproducte von ihr bekannt. Das Phtalsäureanhydrid bildet lange, glänzende Nadeln, schmilzt bei  $127^\circ$  und siedet bei  $277^\circ$ .

2) Isophtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Metaverbindung und wird am besten durch Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols dargestellt. Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende, erst über  $300^\circ$  schmelzende Säure, die auch in heissem Wasser schwierig löslich ist.

3) Terephtalsäure,  $C_6H_4(CO_2H)_2$ , ist die Paraverbindung und wird neben der Isophtalsäure bei der

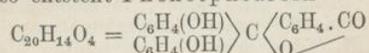
Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols erhalten. Sie bildet ein amorphes Pulver, das erst in hoher Temperatur ohne zu schmelzen sublimirt.

Alle drei Phtalsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Benzol:

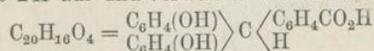


Von den vielen anderen Derivaten der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  wollen wir nur noch die Amidoproducte kurz erwähnen. Das im Steinkohlentheer enthaltene Gemenge von Dimethylbenzolen, die Xylole, sind durch Salpetersäure in die Nitroxylole, und diese durch Reduction in Amidoxylole übergeführt worden. Natürlich bilden diese Amidoxylole ein Gemenge von einander ausserordentlich ähnlichen isomeren Stoffen, deren Trennung schwer gelingt, und welche den gemeinschaftlichen Namen Xylidin tragen. Das Xylidin ist eine dem Anilin sehr ähnliche, bei  $216^\circ$  siedende, ölige Flüssigkeit, welche unter dem Einfluss derselben chemischen Agentien analoge Abkömmlinge wie das Anilin liefert. Das Xylidin besitzt wie das Anilin basische Eigenschaften.

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Phenolphtalein



als ein gelblich weisses Pulver, welches in Alkalien mit rother Farbe sich löst. Beim Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub nimmt es 2H auf und verwandelt sich in Phenolphtalin:

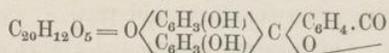


eine in kleinen Nadeln krystallisirende, leicht wieder zu Phtalein oxydirbare Verbindung. Dieselbe löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe, und Wasser scheidet aus dieser Lösung das Phenolphtalidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , als gelblich grünen amorphes Niederschlag aus. Durch Behandlung mit oxydierenden Substanzen geht das Phtalidin in Phenolphtalidein,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  über, welches mit dem Phtalein isomer ist.

Das Phenolphtalein wird wegen der Intensität, mit welcher es durch die geringsten Spuren freien Alkalis selbst in den verdünntesten Lösungen roth gefärbt wird, als Indicator bei der Titrirung von Säuren benutzt.

Wie das Phenol selbst verhalten sich die verschiedenen Hydroxyderivate des Benzols, so das Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, das Orcin, das Pyrogallol etc.

Von grösserer Wichtigkeit sind folgende Verbindungen:  
Resorcinphtaleinanhydrid, Fluoresceïn,



durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin auf 200° dargestellt, ist ein gelbrothes Pulver, das in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien mit rother Farbe sich leicht löst und in verdünnter Lösung schöne gelbgrüne Fluorescenz besitzt. Durch Brom wird es in Tetrabromfluoresceïn, Eosin  $C_{20}H_8Br_4O_5$  verwandelt, welches in fleischfarbenen Krystallen aus Weingeist krystallisirt, eine ziemlich starke zweibasische Säure ist und schön krystallisirende Salze liefert. Seine alkoholische Lösung erlangt durch den geringsten Zusatz eines Alkalis eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Das Kaliumsalz,  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$ , krystallisirt mit verschiedenem Wassergehalt, ist leicht in Wasser löslich und ist ein sehr geschätzter Farbstoff.

Das Fluoresceïn spaltet beim Eindampfen mit überschüssiger Natronlauge 1 Mol. Resorcin ab und geht in Monoresorcinphtaleïn  $C_{14}H_{10}O_5$  über. Das Eosin liefert bei gleicher Behandlung das Dibrommonoresorcinphtaleïn,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2 \\ COOH \end{array} \right\rangle$ .

Pyrogallol liefert mit Phtalsäureanhydrid beim Erhitzen auf 200° das Galleïn,  $C_{30}H_{12}O_8$ , als braunrothes Pulver, welches in Kali- und Natronlauge mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe sich löst, bei 180° unter Wasserabspaltung in das Galleïnanhydrid,  $C_{20}H_{10}O_7$ , und durch nascirenden Wasserstoff in das Gallin,  $C_{20}H_{14}O_7$ , verwandelt wird.

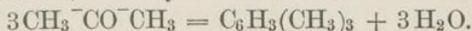
Wie leicht aus den Formeln zu ersehen ist, leiten sich die Phtaleïne von dem Triphenylmethan  $\left\langle \begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \end{array} \right\rangle$  ab und stehen in naher Beziehung zu den Rosolsäuren und durch diese zu den Rosanilinen.

### Cumol.

Von den Derivaten des Benzols, welche neun unter einander gebundene Kohlenstoffatome besitzen, giebt es drei Trimethylbenzole,  $C_6H_3(CH_3)_3$ , drei Methyl-Aethylbenzole,  $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ , und zwei Propylbenzole,  $C_6H_5(C_3H_7)$ , (Propyl- und Isopropylbenzol), alle  $C_9H_{12}$  zusammengesetzt.

Im Steinkohlentheer kommt ein Gemenge von zwei Trimethylbenzolen vor, von denen eins (1.3.4) Pseudocumol genannt worden ist, während das zweite, (1.3.5) welches

auch aus dem Aceton,  $C_3H_6O$ , durch wasserentziehende Substanzen entsteht, Mesitylen heisst:

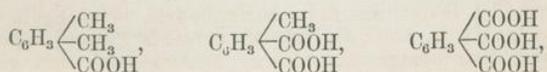


Diese eigenthümliche Condensation des Acetons entsteht dadurch, dass jedes Molecül desselben seinen Sauerstoff mit je zwei Wasserstoffatomen eines anderen Molecüls vereinigt austreten lässt, so dass demnach doppelte Bindung zwischen je zwei Molecülresten eintritt. Dieses Trimethylbenzol besitzt die drei Methyle in der Stellung 1.3.5.

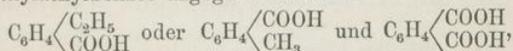
Die beiden Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich hauptsächlich durch die Verschiedenheit ihrer Nitroproducte. Von den drei Methyläthylbenzolen sind zwei bekannt, dargestellt durch Aethylierung des Toluols.

Das Isopropylbenzol oder Cumol wird durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten, und endlich ist aus Propylbromid und Brombenzol das Propylbenzol synthetisch dargestellt worden.

Die Trimethylbenzole liefern je nach der Energie der Einwirkung drei Oxydationsproducte.



das Methyläthylbenzol dagegen entweder:



weil das Aethyl sich ebenfalls in Carboxyl oxydirt. Die Propylbenzole endlich liefern nur Benzoësäure  $C_6H_5COOH$ .

Die drei Trimethylbenzole sieden zwischen  $163-165^\circ$ , die Methyläthylbenzole bei  $159-162^\circ$ , das Propylbenzol bei  $157^\circ$  und das Cumol bei  $151^\circ$ .

Aus dem im Steinkohlentheer vorkommenden Pseudocumol wird durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten: die Xylylsäure  $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$  (1.2.4,  $CO_2H=1$ ), welche in bei  $126^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt; und die Paraxylylsäure  $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$  (1.3.4), welche in bei  $163^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisirt; ferner die Xylidinsäure  $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$  (1.3.4  $CH_3=1$ ), welche amorph ist und bei  $282^\circ$  schmilzt.

Aus dem aus Aceton erhaltenen Mesitylen entstehen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure: die Mesitylensäure  $C_6H_3(CH_3)_3CO_2H$  (1.3.5), welche in bei  $166^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, die Uvitinsäure  $C_6H_3CH_3(CO_2H)_2$ , welche in bei  $288^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, und endlich die Trime-

sinsäure  $C_6H_3(CO_2H)_3$ , welche in Prismen krystallisirt, in Wasser löslich ist, bei über  $300^\circ$  schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Ausser der Trimesinsäure sind noch die beiden anderen mit ihr isomeren Tricarbonensäuren des Benzols bekannt, welche aus der später zu erwähnenden Mellithsäure dargestellt sind: die Trimellithsäure und die Hemimellithsäure,  $C_6H_3(CO_2H)_3$ .

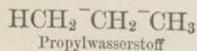
Das dritte Trimethylbenzol ist noch nicht untersucht.

Es erübrigt noch eine Säure zu erwähnen, welche vom Paromethyläthylbenzol sich ableitet, jedoch nicht direct aus demselben, sondern aus Diäthylbenzol erhalten worden ist, die Aethylbenzoësäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ . Sie krystallisirt in kleinen Prismen und schmilzt bei  $110^\circ$ .

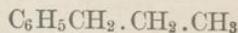
Vom Isopropylbenzol leitet sich her die Hydroatropasäure  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CO_2H \end{matrix}$ , durch Reduction der Atropasäure (s. später) zu erhalten, eine bei  $265^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Endlich leitet sich vom Propylbenzol her, (ist aber ebenfalls nicht daraus darstellbar), die Benzopropionsäure oder Hydrozimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Sie entsteht aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff, bildet bei  $47^\circ$  schmelzende Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser und geht durch Oxydation in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Diese beiden Säuren sind isomer mit Xylylsäure, Paraxylylsäure, Mesitylensäure und Aethylbenzoësäure.

Es leitet sich ferner vom Propylbenzol eine Gruppe von Körpern ab, die in der Natur vorkommen und zum Propylbenzol in derselben Beziehung stehen wie der Allylkohol mit seinem Aldehyd und seiner Säure zum Propylwasserstoff, nämlich der Zimmtalkohol, der Zimmtaldehyd und die Zimmtsäure:



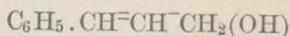
Propylwasserstoff



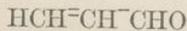
Propylbenzol



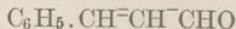
Allylkohol



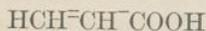
Zimmtalkohol



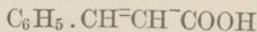
Acrolein



Zimmtaldehyd



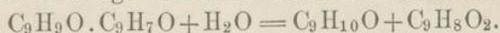
Acrylsäure



Zimmtsäure.

Im flüssigen Storaxbalsam findet sich ein Körper, der durch Auskochen des Storax mit Natriumcarbonat gereinigt

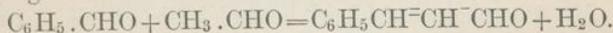
und aus Alkoholäther umkrystallisirt, einen bei  $44^{\circ}$  schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Körper darstellt. Er heisst Styracin und ist der Zimmtsäureäther des Zimmtalkohols,  $C_9H_9O.C_9H_7O$ . Durch Kochen mit Kalilauge wird das Styracin zerlegt in Zimmtalkohol und Zimmtsäure:



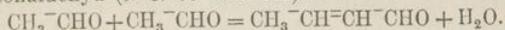
**Zimmtalkohol**,  $C_6H_5-CH=CH-CH_2(OH)$  oder  $C_9H_{10}O$ , ist also Phenylallylalkohol. Er wird aus dem Styracin durch Kochen desselben mit Kalilauge dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestillirt und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei  $33^{\circ}$  schmelzen, und unverändert bei  $250^{\circ}$  destilliren. Der Zimmtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt geht er in Zimmtäther,  $C_9H_9.O.C_9H_9$ , über, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt. Mit gasförmiger Salzsäure digerirt liefert der Alkohol Zimmtchlorid oder Styrylchlorid,  $C_6H_5CH=CH-CH_2Cl = C_9H_9Cl$ , ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin,  $C_9H_9NH_2$ , verwandelt wird.

Durch Oxydation geht der Zimmtalkohol in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure über.

**Zimmtaldehyd**,  $C_6H_5.CH=CH-CHO$  oder  $C_9H_8O$ . Der Zimmtaldehyd entsteht durch Oxydation des Zimmtalkohols, ferner aus Bittermandelöl und Aldehyd, wenn die Mischung beider mit Salzsäure erhitzt wird:



Diese Vereinigung zweier Aldehyde unter Austritt von Wasser, *Condensation*, haben wir bereits beim gewöhnlichen Aldehyd kennen gelernt. Zwei Molecüle desselben treten beim Digeriren mit Salzsäure unter Wasserabspaltung zusammen und erzeugen den Crotonaldehyd (s. S. 90 und 142):

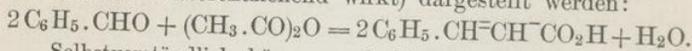


Der Zimmtaldehyd kommt aber auch in der Natur vor und bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, aus welchem er gewöhnlich dargestellt wird, und heisst daher Zimmtöl. Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimmt riecht, sich als Alde-

hyd mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimmtsäure oxydirt.

**Zimmtsäure**,  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$  oder  $C_9H_8O_2$ . Die Zimmtsäure wird neben dem Zimmtalkohol aus dem Styracin gewonnen. Im flüssigen Storax ist sie neben dem Styracin vorhanden und wird durch die Behandlung mit Natriumcarbonat von ihm entfernt, da sie die Kohlensäure des Natriumcarbonats austreibt und sich in ihr in Wasser lösliches Natriumsalz verwandelt. Wird diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Zimmtsäure in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Sie kommt aber auch in altem Zimmtöl vor, weil der Zimmtaldehyd sich allmählich zu Zimmtsäure oxydirt.

Synthetisch kann sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat (wobei das letztere wasserentziehend wirkt) dargestellt werden:



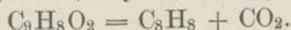
Selbstverständlich können nach dieser Methode auch die Homologen der Zimmtsäure gewonnen werden, so aus Bittermandelöl und Propionsäureanhydrid die Phenylcrotonsäure  $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , aus Bittermandelöl und Buttersäureanhydrid die Phenylangelicasäure etc.

Sie krystallisirt in bei  $133^\circ$  schmelzenden, bei  $290^\circ$  siedenden prismatischen Krystallen, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, liefert mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure Substitutionsproducte und tauscht ihren Carboxylwasserstoff gegen Metalle und Kohlenwasserstoffe aus, bildet also Salze und Aether.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert sie Cinnamylchlorid,  $C_9H_7OCl$ , ein durch Wasser wieder zu Zimmtsäure sich zersetzendes Oel, welches mit Ammoniak Cinnamylamid,  $C_9H_7ONH_2$ , giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure oder Benzopropionsäure. Zimmtsäures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimmtsäureanhydrid  $\left. \begin{array}{l} C_9H_7O \\ C_9H_7O \end{array} \right\} O$ , eine farblose, bei  $127^\circ$  schmelzende, krystallinische Masse, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte liefert.

Wird Zimmtsäure mit Kalk destillirt, so spaltet sie ana-

log der Benzoësäure etc. Kohlensäure ab und liefert einen Kohlenwasserstoff,  $C_8H_8$ , Styrol, Phenyläthylen:



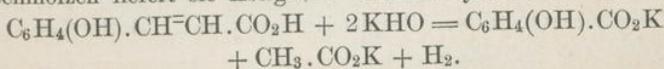
Das Styrol oder Cinnamol,  $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$  oder  $C_8H_8$ , kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei  $146^\circ$  siedet. Es ist in Wasser unlöslich. Wird es in verschlossenen Gefässen auf  $200^\circ$  erhitzt, so wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, in ein polymeres Styrol, Metastyrol, wahrscheinlich  $3C_8H_8$ , welches bei  $320^\circ$  wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Salzsäure auf  $170^\circ$  erhitzt, geht es in eine ölige Flüssigkeit über, wahrscheinlich  $2C_8H_8$ , Distyrol. Durch Salpetersäure wird es nitriert, Brom liefert zwei isomere Additionsproducte  $C_8H_7Br_2$ , die durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Bromstyrol  $C_8H_7Br$ , dann in Phenylacetylen  $C_8H_6=C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ , ein bei  $140^\circ$  siedendes Oel, übergehen.

In der Natur kommen zwei Aether der Zimmtsäure vor:

1) Zimmtsäure-Benzyläther oder Cinnamein,  $C_9H_7O_2 \cdot C_7H_7$ , im Peru- und Tolubalsam enthalten; kleine, glänzende, angenehm riechende und scharf gewürzhalt schmeckende Prismen, die bei  $39^\circ$  schmelzen, und

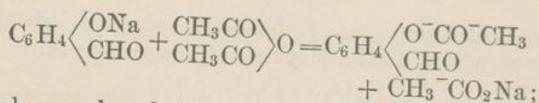
2) Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin,  $C_9H_7O_2 \cdot C_9H_9$ , farblose Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, die bei  $44^\circ$  schmelzen und im flüssigen Storax enthalten sind.

Zur Zimmtsäure steht in naher Beziehung die Cumarsäure,  $C_9H_8O_3 = C_6H_4(OH) \cdot CH=CH \cdot CO_2H$ . Sie ist also Oxyzimmtsäure, und zwar die Orthoverbindung. Sie wird aus dem gleich zu beschreibenden Cumarin erhalten und krystallisirt in farblosen, bei  $195^\circ$  schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Mit Kaliumhydrat geschmolzen liefert sie Essigsäure und Salicylsäure:

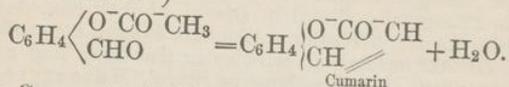


Cumarsäure-Anhydrid oder Cumarin  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup O \\ | \\ CH=CH \cdot CO \end{array}$  kommt in vielen Pflanzen vor, z. B. im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen etc., und ist synthetisch aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid dargestellt worden.

Zuerst bildet sich neben essigsauerm Natrium die Acetylverbindung des Salicylaldehyds:

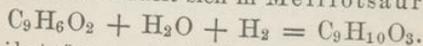


diese aber spaltet bei hoher Temperatur 1 Mol. Wasser ab und liefert Cumarin:\*)

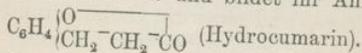


Das Cumarin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ , bildet farblose, bei  $67^\circ$  schmelzende, bei  $290^\circ$  siedende, säulenförmige Krystalle, besitzt einen starken Geruch, welcher in verdünntem Zustande vollkommen dem des Waldmeisters gleich ist, nimmt, mit Kalilauge gekocht, Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung nimmt das Cumarin ein Molecül Wasserstoff neben einem Molecül Wasser auf und verwandelt sich in Melilotsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ .



Die Melilotsäure oder Hydrocumarsäure) hat also zur Cumarsäure dieselbe Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure. Sie kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und wird daraus dargestellt, bildet lange, farblose, bei  $82^\circ$  schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, spaltet bei der Destillation Wasser ab und bildet ihr Anhydrid:



Da das Cumarin künstlich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, so kann man auch Homologe des Cumarins darstellen, wenn man statt des Essigsäureanhydrids, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid etc. anwendet.

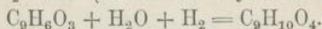
Aus der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure, einem Glycosid, erhält man die Kaffesäure oder Dioxyzimmtsäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}=\text{CH}^\text{COOH}$ , welche in gelben Blättchen krystallisirt, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes

\*) Solche Wasserabspaltung bei aldehydartigen Körpern haben wir in anderer Weise bei der künstlichen Darstellung des Zimtaldehyds erst gesehen. Sie findet bei aromatischen Verbindungen stets dann statt, wenn zwei in der Orthostellung befindliche Seitenketten vorhanden sind.

Kaliumhydrat sich in Protocatechusäure,  $C_6H_3(OH)_2COOH$  und Essigsäure zersetzt und durch nascirenden Wasserstoff in Hydrokaffeensäure,  $C_9H_{10}O_4$ , übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff das Umbelliferon,  $C_9H_6O_3$ , welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich ausserdem durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet. Seine Constitution ist

$C_6H_3(OH) \left\langle \begin{array}{l} O \\ \overline{CH=CH} \\ \overline{CO} \end{array} \right.$ , so dass es zum Cumarin in derselben Beziehung steht, wie Oxybenzoësäure zur Benzoësäure. Es stellt farblose, bei  $240^\circ$  schmelzende Prismen dar, giebt mit Kaliumhydrat geschmolzen Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2$ , und geht durch nascirenden Wasserstoff in die Hydroumbellsäure,  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$  (isomer der Hydrokaffeensäure) über:



In gleicher Weise sind als Dioxyumarine aufzufassen das Daphnetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus dem Daphnin entsteht, und das Aesculetin,  $C_9H_6O_4$ , welches aus Aesculin erhalten wird (vergl. Glycoside).

### Cymol.

Von den überaus zahlreichen der Theorie nach möglichen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit zehn Atomen Kohlenstoff sind nur wenige bekannt.

1) Tetramethylbenzole,  $C_6H_2(CH_3)_4$ .  $\alpha$ . Durol, aus Monobrompseudocumol und Jodmethyl erhalten, schmilzt bei  $79^\circ$ , siedet bei  $190^\circ$ .  $\beta$ . Durol, aus Brommesitylen und Jodmethyl erhalten, siedet bei  $195^\circ$ .

2) Dimethyläthylbenzol,  $C_6H_3 \left( \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (C_2H_5) \end{array} \right)$ , aus Monobromxytol und Jodäthyl dargestellt, siedet bei  $184^\circ$ .

3) Diäthylbenzol,  $C_6H_4(C_2H_5)_2$ , aus Monobromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten, siedet bei  $178^\circ$ .

4) Methylpropylbenzol,  $C_6H_4 \left( \begin{array}{l} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right)$ , kommt in der Natur vor, es ist das eigentliche **Cymol**. Es ist in manchen ätherischen Oelen enthalten und bildet sich aus den ätherischen Oelen  $C_{10}H_{16}$ , wenn dieselben mit Jod erhitzt werden, oder wenn ihre Dibromide mit weingeistiger Kalilauge behandelt werden. Es entsteht ferner beim Erwärmen von Campher mit Schwefelphosphor und ist eine bei  $175^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei der Oxydation Paratoluylsäure und Terephtalsäure liefert.

5) Butylbenzol und Isobutylbenzol,  $C_6H_5 \cdot C_4H_9$ , aus Brombenzol und den beiden Butylbromiden dargestellt, sind bei  $180^\circ$  und bei  $167^\circ$  siedende Flüssigkeiten.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich her das Thymol, welches das Phenol des Cymols ist,  $C_6H_3(OH) \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 = C_{10}H_{14}O$ . Das Thymol bildet einen Bestandtheil des Thymianöls und wird daraus durch Schütteln des Oels mit Natronlauge, Entfernen der ungelösten Kohlenwasserstoffe (Thymen) und Zersetzen des Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in dünnen Tafeln von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack, schmilzt bei  $50^\circ$  und siedet bei  $230^\circ$ .

Ein anderes Phenol des Cymols ist das Cymophenol oder Carvacrol  $C_{10}H_{14}O$ , welches ebenfalls in der Natur vorkommt, ausserdem aus dem Kümmelöl und aus Campher dargestellt werden kann und ein bei  $237^\circ$  siedendes Oel ist.

Vom Cymol leiten sich ferner ab:

Cuminalkohol  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CH_2OH$

Cuminaldehyd  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$  und

Cuminsäure  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CO_2H$ ,

von denen der Aldehyd im Römisch Kümmelöl vorkommt und zur Darstellung des Alkohols und der Säure dient.

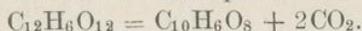
Der Cuminalkohol ist eine angenehm riechende, bei  $243^\circ$  siedende Flüssigkeit, der Cuminaldehyd ist ein angenehm riechendes, bei  $237^\circ$  siedendes Oel, und die Cuminsäure bildet farblose, bei  $114^\circ$  schmelzende, in langen Nadeln sublimirende Krystalle.

Auch die drei Tetracarbonsäuren des Benzols sind bekannt, sind aber aus der Mellithsäure erhalten worden: die Pyromellithsäure, die Prehnitsäure und die Mellophansäure,  $C_6H_2(COOH)_4$ .

Von den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zehn an einander haftenden Kohlenstoffatomen erwähnen wir nur noch das Hexamethylbenzol,  $C_6(CH_3)_6$ , eine bei  $150^\circ$  schmelzende und bei  $260^\circ$  siedende Verbindung und die von demselben sich ableitende Hexacarbonsäure, die Mellithsäure,  $C_6(CO_2H)_6$ .

Mellithsäure oder Honigsteinsäure,  $C_{12}H_6O_{12}$ , findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden

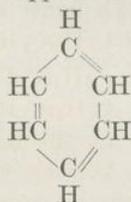
Mineral, dem Honigstein, welcher mellithsaures Aluminium ist. Die Mellithsäure krystallisirt in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure sich spalten:



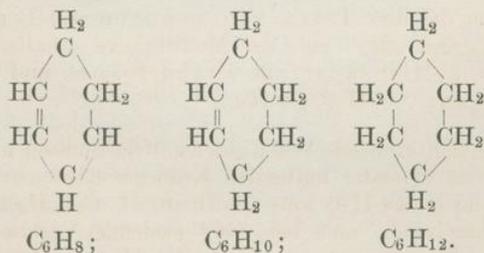
Mit Kalk destillirt liefert sie neben Calciumcarbonat Benzol.

### Reduction der Benzolderivate.

Nach den früher gemachten Ausführungen ist im Benzolkern je ein Atom Kohlenstoff mit zwei anderen so verbunden, dass es mit dem einen von beiden durch einfache, mit dem anderen durch doppelte Bindung zusammenhängt:

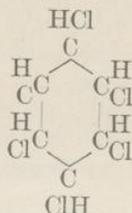


Unter geeigneten Bedingungen können die doppelten Bindungen sämmtlich oder zum Theil zu einfachen aufgelöst und so Körper erhalten werden, welche sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten:



Immer bleibt aber die Benzolkette geschlossen, ein Oeffnen derselben ohne vollständiges Zerfallen des Molecüls hat bisher noch nicht bewirkt werden können.

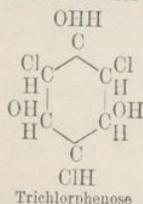
Zum Benzol selbst addirt sich unter keinen Umständen durch reducirende Mittel Wasserstoff, dagegen mit Leichtigkeit Chlor. Leitet man Chlor in Benzol, so erhält man Benzolhexachlorid,  $C_6H_6Cl_6$ , oder:



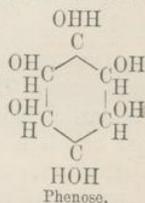
In gleicher Weise wie Chlor alle drei Doppelbindungen im Benzol lösend, wirkt unterchlorige Säure  $\text{HClO}$ . Trägt man Benzol in eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure ein, so erhält man einen Körper  $C_6H_6Cl_3O_3$ :

$C_6H_6 + 3 \text{ClHO} = C_6H_6Cl_3O_3$   
 oder  $C_6H_6Cl_3(\text{OH})_3$ . Die drei Cl werden beim Behandeln dieser Substanz mit Kaliumhydrat durch Hydroxyl ausgetauscht, es entsteht Phenose,  $C_6H_6(\text{OH})_6 = C_6H_{12}O_6$ , also ein wie Traubenzucker etc. zusammengesetzter Körper

Die Constitution dieser beiden Substanzen ist:



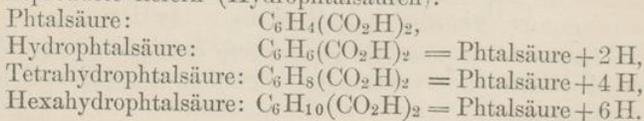
Trichlorphenose



Phenose.

Die Phenose ist nicht gährungsfähig.

Obwohl nun Benzol selbst durch Wasserstoff nicht reducirt wird, d. h. obwohl Wasserstoff die doppelten Bindungen im Benzol selbst zu einfachen aufzulösen nicht vermag, so kann doch eine solche Reduction bewirkt werden, sobald der Wasserstoff des Benzolkerns durch die Carboxyl- oder Methylgruppe ersetzt ist. So kann z. B. die Phtalsäure drei Reducionsproducte liefern (Hydrophtalsäuren):



Benzoësäure,  $C_6H_5COOH$ , giebt mit Natriumamalgam behandelt Hydrobenzoësäure,  $C_6H_9COOH = C_7H_{10}O_2$ , eine flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche durch den Sauerstoff der Luft sich wieder in Benzoësäure zurückverwandelt.

Es addiren sich demnach zur Benzoësäure vier Wasserstoffatome.

Phtalsäure und Terephtalsäure geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophtalsäure und Hydroterephtalsäure,  $C_8H_8O_4$ . Beide sind feste Körper und bilden als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen.

Erhitzt man aber Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (welche in hoher Temperatur sehr energisch reducirend wirkt) auf  $250^\circ$ , so erhält man Hexahydrophhtalsäure,  $C_6H_{12}O_4$ . Auf anderem Wege (durch Destillation der Hydropyromellithsäure) hat man Tetrahydrophhtalsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , erhalten.

Die Pyromellithsäure,  $C_6H_2(CO_2H)_4 = C_{10}H_6O_8$ , wird ebenso wie die Mellithsäure,  $C_6(CO_2H)_6 = C_{12}H_6O_{12}$ , reducirt zu Hydropyromellithsäure,  $C_{10}H_{12}O_8$  und Hydro-mellithsäure,  $C_{12}H_{12}O_{12}$ .

Abweichend von den Carbonsäuren verhalten sich die vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe selbst. Während die carboxylirten Benzole so viel Wasserstoff aufzunehmen vermögen, dass alle drei doppelten Bindungen des Benzolkerns zu einfachen aufgelöst werden, nimmt das Toluol, also Methylbenzol, nur zwei Atome Wasserstoff auf, das Xylol oder Dimethylbenzol vier Atome, das Mesitylen oder Trimethylbenzol sechs Atome.

Benzol	$C_6H_6$ ,
Toluol	$C_7H_8$ wird zu $C_7H_{10}$ ,
Xylol	$C_8H_{10}$ wird zu $C_8H_{14}$ ,
Mesitylen	$C_9H_{12}$ wird zu $C_9H_{18}$ .

Sowohl im amerikanischen, wie im kaukasischen Petroleum kommen, wie oben S. 180 erwähnt worden ist, Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung  $C_nH_{2n}$  vor. Diese Kohlenwasserstoffe gehören jedoch nicht der Aethylenreihe an, sondern sind reducirt aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B.  $C_7H_{14}$ , Hexahydrotoluol,  $C_8H_{16}$ , Hexahydroxylol etc.

## Indigo.

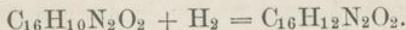
Wir haben nun alle Derivate des Benzols abgehandelt, deren Constitution uns erlaubte, sie in das System einzufügen, und gelangen zu einer für die Technik wichtigen Körpergruppe, die complicirter zusammengesetzt keiner der erwähnten Kohlenstoffreihen unterzuordnen war, zur Indigo-gruppe.

In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, *Isatis Tinctoria* oder Waid, *Polygonum Tinctorium* etc.) kommt ein glycosidartiger Stoff vor, welcher durch Gährung oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigweiss zerfällt. Dieser in den Pflanzen fertig gebildete Stoff heisst Indican. Das aus ihm entstandene Indigweiss geht nach einiger Zeit an der Luft in Indigblau über. Der im Handel vorkommende Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigroth, Indigbraun etc., werthvoll in ihm und Hauptbestandtheil ist Indigblau, das wir mit seinen Derivaten beschreiben werden.

**Indigblau**,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ . Es wird in reinem Zustande entweder durch vorsichtige Sublimation aus käuflichem Indigo oder aus Indigweiss erhalten. Es stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Bei ca.  $300^\circ$  geht es unter theilweiser Zersetzung in purpurrothen Dampf über, welcher sich zu glänzenden, tiefkupferfarbenen Prismen condensirt. Durch Kochen mit Kalilauge und gepulvertem Braunstein wird es in Anthranilsäure, durch Destillation mit Kaliumhydrat in Anilin zersetzt. Rauchende und auch sehr concentrirte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfonsäuren auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest,  $C_{16}H_9N_2O_2 \cdot HSO_3$ , Purpursulfonsäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und  $C_{16}H_8N_2O_2 \cdot 2HSO_3$ , Indigblausulfonsäure, welche in verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfonsäure nieder, während die Indigblausulfonsäure in Lösung bleibt.

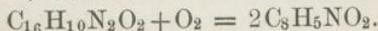
Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien

mit reducirend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat etc.), so nimmt es ein Molecül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich in Indigweiss  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ :

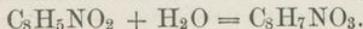


Das Indigweiss ist eine gelblich gefärbte Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. An der Luft geht es wieder in Indigblau über. Wird aber das Indigblau durch starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) reducirt, so geht die Reduction weiter, und man erhält einen mit Zinnoxidul verbundenen gelben Körper, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sofort roth wird und wegen seiner grossen Veränderlichkeit noch nicht hat untersucht werden können, jedoch nicht mehr in Indigblau zurückverwandelt werden kann.

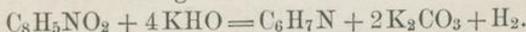
Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin,  $C_8H_5NO_2$ :



Das Isatin,  $C_8H_5NO_2$ , bildet rothbraune prismatische Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann unter theilweiser Zersetzung. Chlor und Brom geben Substitutionsproducte, Salpetersäure zerstört es. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt das Isatin ein Molecül Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure,  $C_8H_7NO_3$ :



Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat wird das Isatin unter Wasserstoffentwicklung zersetzt in Anilin und Kohlensäure:



Das Isatin vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen.

Das Isatin hat wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.C(OH) \\ \diagdown N \\ \diagup \end{matrix}$ , die durch Wasseraddition daraus entstehende Isatinsäure die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.COOH \\ \diagdown NH_2 \\ \diagup \end{matrix}$ .

Reductionsmittel wirken auf Isatin in zwei Richtungen ein. Nascirender Wasserstoff addirt zwei Molecülen desselben zunächst in zwei Phasen je ein Molecül Wasserstoff und entzieht dem so entstandenen Producte alsdann bei weiterer Reduction ebenfalls in zwei Phasen je ein Molecül Sauerstoff, so dass vier Reductionskörper aus ihm erhalten werden können:

Das Isatid,  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , ist ein schmutzig weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches Substitutionsproducte liefert. Es entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isatin.

Das Dioxindol,  $C_8H_7NO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \\ NH \end{array} \right\rangle CO$ , entsteht aus dem Isatin durch die Einwirkung von Natriumamalgam. Es ist ein gelber, in Prismen krystallisirender, in heissem Wasser leicht löslicher Körper, der mit Säuren Verbindungen eingeht, aber auch gegen Metalle vier Atome Wasserstoff austauscht. Lässt man die Einwirkung des Natriumamalgams auf Isatin in der Weise erfolgen, dass die Lösung stets sauer bleibt, so schreitet die Reduction bis zum Oxindol vor.

Das Oxindol,  $C_8H_7NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ NH \end{array} \right\rangle CO$ , ist ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt bei  $120^\circ$ , ist in heissem Wasser leicht löslich und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Es liefert ebenfalls Metallverbindungen und vereinigt sich auch mit Säuren.

Das Indol,  $C_8H_7N = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH=CH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , endlich entsteht durch Destillation des Oxindols über Zinkstaub, ist eine unangenehm nach Excrementen riechende, bei  $52^\circ$  schmelzende, in hoher Temperatur fast unzersetzt destillirende, krystallinische Substanz, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth färbt. Es kommt in den menschlichen Excrementen vor und kann auch durch Zersetzung der Eiweissstoffe erhalten werden.

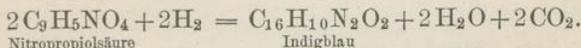
Im Harn der Säugethiere kommt das Kaliumsalz einer (früher als Indican bezeichneten) Indolverbindung vor, der Indoxylschwefelsäure,  $C_8H_7NO \cdot SO_4H$ , welches auf Zusatz von Salzsäure bei Luftzutritt unter Oxydation Indigblau liefert. Hierbei wird nämlich zuerst die Indoxylschwefelsäure zu Schwefelsäure und Indoxyl  $C_8H_7NO = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(OH)=CH \\ NH \end{array} \right\rangle$ , zersetzt, welches seinerseits bei der Oxydation, die sofort auf Zusatz von Eisenchlorid erfolgt, in Indigblau  $C_{16}H_{10}N_2O_3$  übergeht.

Reducirt man das Isatin nicht durch nascirenden Wasserstoff (wodurch, wie wir gesehen haben, zuerst die Reaction in der Weise verläuft, dass Wasserstoff hinzuaddirt wird), sondern direct durch Sauerstoffentziehung (und es eignet sich

hier Phosphor in Phosphorchlorid gelöst am besten), so wird Indigblau wieder regeneriert.

Das Indigblau ist synthetisch auf folgendem Wege dargestellt worden:

Orthonitrozimmtsäure wurde durch Vereinigung mit Brom in das Dibromid,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO_2 \\ CHBr.CHBr.CO_2H \end{matrix}$  übergeführt, dieses durch Natronlauge in Orthonitrophenylpropionsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO_2 \\ C \equiv C \cdot CO_2H \end{matrix}$  verwandelt und letztere mit Sodalösung und einer schwach reducirenden Substanz (Traubenzucker) gekocht. Es scheidet sich alsdann das Indigblau aus:

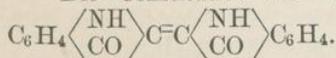


Nitropropionsäure

Indigblau

Kocht man die Nitrophenylpropionsäure ohne Zuckerzusatz mit Sodalösung, so entsteht Isatin.

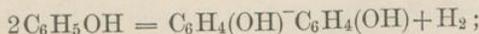
Die Constitution des Indigblaus ist wahrscheinlich



Wie bereits mehrfach hervorgehoben worden ist, vermag das Benzol (und seine Derivate) leicht den Wasserstoff gegen andere Elemente und Atomgruppen auszutauschen. Auf dieser leichten Ersetzbarkeit des Benzolwasserstoffs beruht eine Reihe von Reactionen, die früher nur leicht angedeutet worden sind und hier in ein Gesamtbild zusammengefasst werden sollen.

So entsteht beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren Diphenyl (S. 205)  $C_6H_5.C_6H_5$ , es wird ein H des Benzols durch den Benzolrest selbst ausgetauscht, während zugleich Wasserstoff entsteht. Beim Schmelzen von Phenol

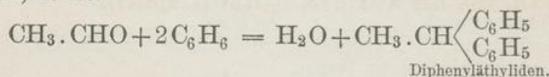
mit Kaliumhydrat entsteht Diphenol  $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ | \\ C_6H_4OH \end{matrix}$ :



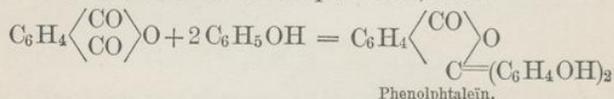
das Hydrazobenzol,  $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5$ , wird durch Säuren

in Benzidin,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 \end{matrix}$  (S. 222) übergeführt. Aus dem Benzol und seinen Homologen erhält man durch Einleiten von Chlormethyl etc. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Salzsäureentwicklung, indem das Chlor des Chlormethyls, Chloräthyls etc. mit dem Wasserstoff des Benzols sich vereinigt, Methylbenzol, Dimethylbenzol, Trimethylbenzol u. s. f. bis Hexamethylbenzol (S. 231).

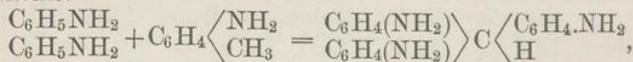
Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf eine Mischung von Benzol oder Phenol etc. und irgend einem Aldehyd einwirken, so vereinigt sich der Sauerstoff des Aldehyds mit Benzolwasserstoff zu Wasser, und es entstehen Condensationsproducte, z. B.:



Auch Säureanhydride vereinigen sich mit Benzol und seinen Derivaten durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Condensationsproducten, z. B.:



Durch diese Reaction sind die Phtaleine etc. dargestellt worden. Am interessantesten ist diese Condensation bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und o- oder p-Toluidin und dessen Homologen, wodurch zunächst 2 Wasserstoffatome des Methyls und 2 H von zwei Benzolresten zu Wasser oxydirt werden und ein Triamidderivat des Triphenylmethans entsteht:



das Leukanilin, welches seinerseits sofort durch weitere Oxydation in das Imid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \begin{matrix} \rangle \text{C} \begin{matrix} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH} \end{matrix}$  (oder vielmehr dessen Salze) das Pararosanilin (S. 252) übergeht.

Diese Condensation und die dadurch bewirkte Zusammenschweissung mehrerer Benzolreste, entweder direct an einander oder vermittelt durch den Methan- oder Aethanrest, findet

auch, wie bereits oben erwähnt, beim starken Glühen des Benzols und seiner Derivate statt, und daher finden sich im Steinkohlentheer selbst Diphenyl, die später zu erwähnenden Kohlenwasserstoffe Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen etc.

Von früher nicht erwähnten Condensationsproducten mögen hier aufgeführt werden das Fluoren, Diphenylenmethan,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{CH}_2$ , im Steinkohlentheer aufgefunden und auch synthetisch dargestellt (schmilzt bei  $113^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$ ), Diphenylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , durch Leiten eines Gemenges von Diphenyl und Benzol durch glühende Röhren darstellbar (Schmp.  $205^\circ$ ), ferner das im Steinkohlentheer aufgefundene Carbazol,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\} \text{NH}$ , und das Acridin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  (s. später).