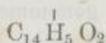


b. Säureradicale.

Säure-
radicale.

Benzoyl.



Dieses dem Alkoholradical Benzyl parallele Säureradical ist bisher ebenso wenig, wie irgend ein anderes der bis nun abgehandelten sauerstoffhaltigen Säureradicale isolirt, demungeachtet aber muss es als eine Atomgruppe betrachtet werden, welcher der Name eines Radicals ganz unbestritten und in eminentem Grade zukommt. Durch die epochemachenden Untersuchungen von Liebig und Wöhler wurde die Uebertragbarkeit dieser Atomgruppe aufs Schlagendste nachgewiesen, und damit die Radicaltheorie wissenschaftlich begründet. Die damals von den genannten Forschern auf ihre Untersuchung gestützte Ansicht von der Existenz sauerstoffhaltiger Radicale wurde längere Zeit heftig bekämpft, allein dies konnte nicht verhindern, dass ihre Richtigkeit gegenwärtig allgemein anerkannt ist, und von Denjenigen, die sie bekämpften, haben Einige später gerade gewichtige neue Beweise für die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale beigebracht.

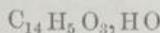
Die Benzoylverbindungen sind sehr zahlreich, und gehören zu den beststudirten der organischen Chemie. Namentlich gilt dies auch von ihren Substitutionsproducten.

Wir wollen, um nicht gegen Plan und Zweck dieses Lehrbuchs zu verstossen, nur die wichtigeren Verbindungen der Benzoylgruppe näher ins Auge fassen.

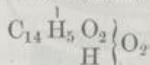
Benzoylsäure.

Syn. Benzoësäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Benzoë-
säure.Eigen-
schaften.

Die Benzoësäure stellt farblose, perlmutterglänzende dünne Blättchen und Nadeln dar, welche schwach aromatisch riechen, und einen schwach sauren stechenden Geschmack besitzen. Die Benzoësäure schmilzt bei $121^\circ C.$ und siedet bei $249^\circ C.$, indem sie dabei in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei $100^\circ C.$ in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich aber leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich, und wird aus der Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie

mit leuchtender Flamme. Die verschiedenen chemischen Agentien, die man zu Umsetzungen organischer Verbindungen anzuwenden pflegt, bewirken die Bildung zahlreicher Zersetzungs- und Substitutionsderivate von denen später die Rede sein wird. In eigenthümlicher Weise aber reagirt der thierische Organismus auf Benzoëssäure.

Die Benzoëssäure innerlich genommen, verwandelt sich nämlich in Hippursäure, eine stickstoffhaltige im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure, von der weiter unten näher die Rede sein wird.

Vor-
kommen.

Vorkommen. Die Benzoëssäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachenblut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoral-Bergamottöl, den Samen von *Evonymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthoxanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum*, und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoëssäure enthalten zu sein.

Bildung.

Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, endlich beim Kochen der Hippursäure mit Säuren und Alkalien.

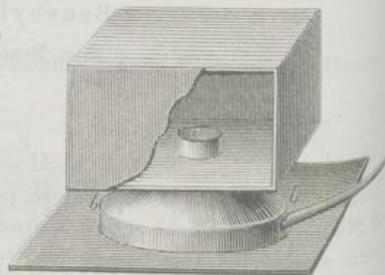
Darstel-
lung.

Darstellung. Man gewinnt die Benzoëssäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Zu derartigen Sublimationen passende Apparate versinnlicht

Fig. 6.



Fig. 7.

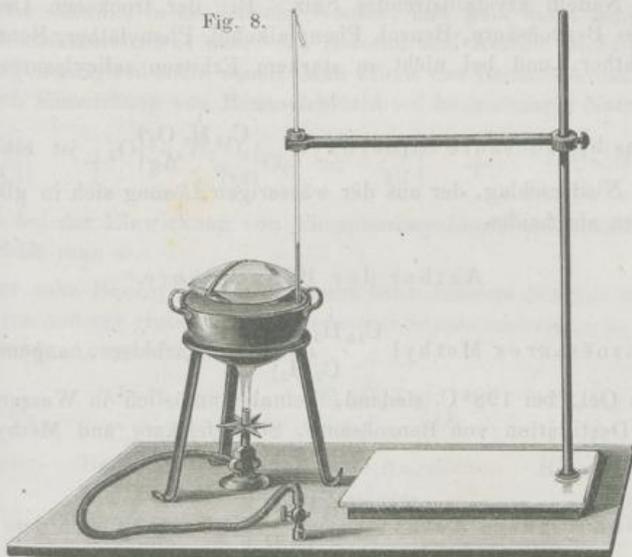


Die sublimirende Benzoëssäure sammelt sich in dem Papierhute der Fig. 6 oder dem Pappkasten der Fig. 7 an; das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird.

Zu Sublimationen der Benzoëssäure im kleineren Massstabe, und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 8.

Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen gut aufeinander schliessenden Uhr-
gläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden
durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung

Fig. 8.



kommen, so bringt man in das untere Uhrglas die zu sublimirende Verbindung,
schneidet hierauf eine Papierscheibe aus, die genau den Durchmesser der Uhrgläser
besitzt, legt selbe auf das untere Uhrglas, passt darauf das obere Uhrglas, schiebt
über beide die Klammer, stellt den so hergerichteten Apparat auf das Kesselchen eines
Wasserbades, das hier als Luftbad dient, und in seinem Rande eine Oeffnung zur
Aufnahme eines Thermometers besitzt, und erhitzt nun allmählich das Luftbad. Die
sublimirende Substanz gelangt als Dampf durch das Papier-Diaphragma, welches
gleichsam als Filter wirkt, und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen
Uhrglases gewöhnlich in prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz,
indem man dasselbe mit Kalkmilch auskocht, und aus der filtrirten und
abgedampften, benzoësauren Kalk enthaltenden Lösung die Benzoësäure
durch Salzsäure ausscheidet, und durch Sublimation reinigt. In ganz
ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdehorn.

In der Pharmacie und Medicin findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës*, Benzoëblumen Anwendung.

*Flores
Benzoës.*

Benzoësaure Salze.

Ihre allgemeine Formel ist $C_{14}H_5O_2 \left. \begin{array}{l} \\ M \end{array} \right\} O_2$.

Die benzoësauren Salze sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Benzoë-
saure Salze.
Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch stärkere Säuren gefällt.
Bei der trockenen Destillation werden sie zersetzt, indem sich dabei un-
ter anderen Producten Benzol (s. d.) und Benzoësäure-Phenyläther bildet.

Benzoë-
saurer
Kupfer-
oxyd.

Das benzoësaure Kupferoxyd $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} O_2$ ist ein blaues, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenylalkohol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther, und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupferoxydul.

Benzoë-
saurer
Silber-
oxyd.

Das benzoësaure Silberoxyd $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} O_2$ ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen abscheidet.

Aether der Benzoësäure.

Benzoë-
saurer
Methyl.

Benzoësaures Methyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} C_2$. Farbloses, angenehm riechendes Oel, bei 198° C. siedend, beinahe unlöslich in Wasser. Wird durch Destillation von Benzoësäure, Schwefelsäure und Methylalkohol dargestellt.

Benzoë-
saurer
Aethyl.

Benzoësaures Aethyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} O_2$ verhält sich dem vorigen ähnlich, siedet bei 203° C. und wird durch Destillation von Weingeist, Benzoësäure und Salzsäure erhalten. Dieser Aether ist unter den Producten der trockenen Destillation des Toluharzes enthalten.

Benzoë-
saurer
Amyl.

Benzoësaures Amyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} O_2$ zwischen 252° und 284° C. siedende ölige Flüssigkeit.

Benzoë-
saurer
Phenyl
(Benzo-
phenid).

Benzoësaures Phenyl $C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2 \left. \vphantom{C_{14} \overset{1}{H}_5 O_2} \right\} O_2$. Farblose monoklinometrische Prismen, beim Erwärmen angenehm nach Geranien und Rosen riechend, bei 78° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Löslich in heissem Weingeist und Aether. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt das benzoësaure Phenyl in benzoësaures Kali und Kaliumphenylat.

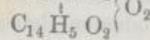
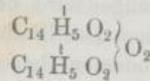
Dieser Ester bildet sich bei der trockenen Destillation des benzoësauren Kupferoxyds, kann aber auch durch Behandlung von Phenylalkohol und Benzoylchlorür dargestellt werden.

Benzoësäureanhydrid.

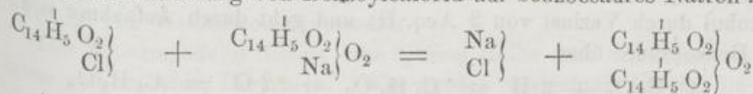
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



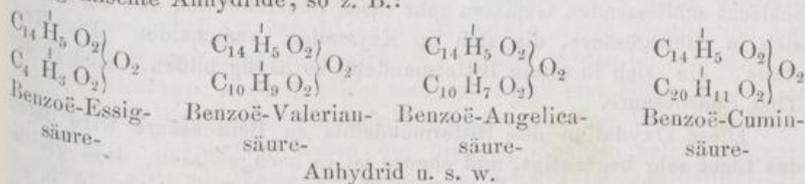
Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoësäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser, und geht darin sehr langsam in Benzoësäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Man erhält das Benzoësäureanhydrid leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoësaures Natron:



Benzoë-
säure-
Anhydrid.

Auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoësaures Natron erhält man es.

Bringt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natron mit den Natronsalzen anderer einbasischer organischer Säuren zusammen, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B.:



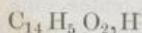
Gemischte
Benzoë-
säure-
Anhydride.

Benzoyl und Wasserstoff.

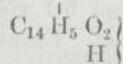
Benzoylwasserstoff.

Syn. Bittermandelöl, Benzaldehyd, Aldehyd der Benzoësäure.
Oleum Amygdalarum amararum (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, und zunächst nur ihrem Ursprung nach zusammengehöriger organischer Verbindungen, — gehört mit zu den interessantesten Stoffen der organischen Chemie.

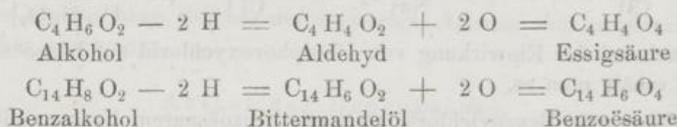
Bitterman-
delöl.

Es ist ein farbloses, gewöhnlich aber bald nachdunkelndes und dann blassgelb gefärbtes, öliges Liquidum von 1,043 specif. Gew. und 180° C. Siedepunkt. Es riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend, ist brennbar und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, und ist auch in Wasser (in 30 Thln.) löslich. Wird es mit Wasser destillirt, so geht es, obgleich sein Siedepunkt bei 180° C. liegt, schon mit den Wasserdämpfen über, eine Eigenschaft, die es mit allen ätherischen Oelen theilt. Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig. Das käufliche aber, welches aus weiter

Das reine
ist nicht
giftig, das
künstliche
blausäure-
haltig und
daher giftig.

unten zu erörternden Gründen stets blausäurehaltig ist, ist deshalb giftig, ein Umstand, der wohl zu beachten ist.

Das Bittermandelöl ist seinem chemischen Charakter nach ein Aldehyd, und zwar der Aldehyd der Benzoësäure. Zu letzterer steht es in demselben Verhältnisse, wie der Acetylaldehyd zur Essigsäure, der Valerylaldehyd zur Valeriansäure, u. s. w. Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H, und geht durch Aufnahme von 2 O in Benzoësäure über.



Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich in Benzoësäure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoësäure.

Es verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

Versuche zur Constaturirung dieser Thatsache.

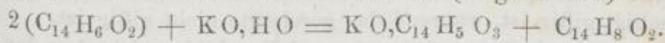
Diese Oxydation des Bittermandelöls zu Benzoësäure wird durch das Licht sehr begünstigt, und ebenso ist es nachgewiesen, dass gleichzeitig mit dieser Oxydation ein Theil des Sauerstoffs ozonisirt, d. h. activ wird, dass somit das Bittermandelöl ein Ozonträger ist. Schüttelt man Jodkalium-Stärkekleister mit atmosphärischer Luft, so tritt durchaus keine Bläuung ein, ebensowenig, wenn man Bittermandelöl bei völligem Ausschlusse von Sauerstoff mit Jodkaliumstärkekleister zusammenbringt; schüttelt man aber Jodkaliumstärkekleister mit etwas Bittermandelöl und atmosphärischer Luft, so tritt alsbald intensive Bläuung ein: rascher und intensiver noch im Sonnenlichte wie im zerstreuten Tageslichte, während bei völligem Ausschluss des Lichtes eine Einwirkung nicht stattfindet. Ebenso bläuet sich Guajaktinctur, wenn sie mit Bittermandelöl im Lichte geschüttelt wird. Bringt man endlich einen Tropfen Bittermandelöl auf eine blanke Kupferplatte, und lässt, indem man den Tropfen hin und her bewegt, directes intensives Sonnenlicht darauf fallen, so bilden sich alsbald Krystalle von benzoësaurem Kupferoxyd. Dieser interessante Versuch beweist, dass indem sich das Bittermandelöl zu Benzoësäure oxydirt, der Sauerstoff ozonisirt und dadurch fähig wird, das Kupfer schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferoxyd zu oxydiren und dass diese Ozonisation nur unter Einwirkung des Lichtes erfolgt.

Saures schweflig-saures Benzaldehyd-Natron.

Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoësäure verwandelt, und mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron die Verbindung $C_{14}H_6O_2, NaO.2SO_2 + 2aq.$ Mit Kali liefert es zwar kein Aldehydharz, geht aber in eine krystallisirte isomere Modification

das Benzoïn: $C_{28}H_{12}O_4$, deren Aequivalent sonach doppelt so gross ist wie das des Bittermandelöls, über.

Wird Bittermandelöl mit einer alkoholischen Kalilösung erhitzt, so bildet sich benzoësaures Kali und Benzalkohol (vergl. S. 295):



Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Benzoëssäure unter Entwicklung von Wasserstoff verwandelt.

Das Bittermandelöl liefert eine grosse Reihe von Substitutionsproducten und anderen Derivaten. Wir werden diejenigen davon, die für die Entwicklung des Systems wichtig sind, weiter unten noch berühren. Praktisches Interesse besitzen sie nicht.

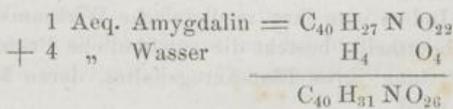
Dem thierischen Organismus einverleibt, erscheint es im Harn als Hippursäure wieder.

Das Bittermandelöl geht im thierischen Organismus in Hippursäure über.

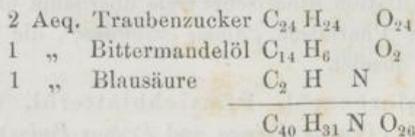
Bildung.

Amygdalinsäurebildung.

Bildung. Das Bittermandelöl hat seinen Namen daher erhalten, weil es gewöhnlich aus den bitteren Mandeln durch Destillation derselben mit Wasser dargestellt wird. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht enthalten, sondern bildet sich erst durch eine Gährung, welche eintritt, wenn die bitteren Mandeln zerstoßen und mit Wasser befeuchtet werden. Bekanntlich haben die bitteren Mandeln keinen Geruch; werden sie aber mit Wasser zerstoßen, so tritt sogleich der Bittermandelölgeruch auf, ebenso, wenn man sie zwischen den Zähnen zerquetscht. Der Grund hiervon ist einfach der, dass in den bitteren Mandeln ein gährungsfähiger Körper, das Amygdalin: $C_{40}H_{27}N O_{22}$, enthalten ist, welcher in den süssen Mandeln fehlt, und gleichzeitig mit dem Amygdalin auch ein Ferment: das Emulsin, ein eiweissartiger Stoff, der sich ebensowohl in den süssen wie in den bitteren Mandeln findet, und der in dem Samen der bitteren Mandeln in eigenen Zellen enthalten zu sein scheint, die mit jenen, in welchen zunächst das Amygdalin gebildet wird, nicht unmittelbar communiciren. So wie aber bei Gegenwart von Wasser die bitteren Mandeln zerquetscht werden, findet sogleich die Einwirkung des Ferments: des Emulsins, auf das Gährungsmaterial: das Amygdalin, statt, und letzteres, welches wir später noch näher kennen lernen werden, spaltet sich in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker unter Aufnahme von Wasser.



geben:



Es wird also bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser

neben Bittermandelöl und Zucker auch Blausäure gebildet, eines der heftigsten, gefährlichsten Gifte, und hieraus erklärt es sich, dass Mandelmilch, mit bitteren Mandeln bereitet, giftig wirkt, und dass käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt, weil blausäurehaltig, giftig ist, während das gereinigte nicht giftig ist.

Ausser durch Gährung des Amygdalins bildet sich aber das Bittermandelöl noch auf mehrfach andere Weise; so bei der Oxydation des Benzylalkohols durch Salpetersäure und Bleisuperoxyd, bei der Behandlung der Zimmtsäure, des Zimmtalkohols, des Styracins mit oxydirenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albuminate, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Ameisensäurem und benzoësaurem Kalk, und auf verschiedene andere Weise.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Bittermandelöls besteht darin, von fettem Oel durch Pressen befreite bittere Mandeln, mit Wasser zu einem Brei angerührt, 24 Stunden stehen zu lassen und hierauf zu destilliren. Das mit den Wasserdämpfen übergehende rohe blausäurehaltige Bittermandelöl, welches sich am Boden der Vorlage als eine schwere Oelschicht absetzt, wird, um es von Blausäure zu befreien, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Kalkhydrat geschüttelt und rectificirt. Oder man schüttelt es auch wohl mit einer gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron, und zerlegt die mit kaltem Weingeist gewaschene Krystallmasse von zweifach-schwefligsaurem Bittermandelöl-Natron (s. oben) mit kohlensaurem Natron.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergehende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amararum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten: *Aqua Laurocerasi*, Kirschlorbeerwasser: erhalten durch Destillation der frischen Blätter von *Prunus Laurocerasus*,

Aqua Cerasorum nigrorum, Kirschwasser: erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstoßenen wilden Kirschen mit Wasser.

Diese Wasser enthalten Bittermandelöl und Blausäure, weil sie durch Destillation von Amygdalin- und Emulsin-haltenden Pflanzentheilen gewonnen werden. Indem man ihre medicinische Wirksamkeit nach ihrem Blausäuregehalte beurtheilt, besteht die gewöhnliche Prüfung ihres Wertes in der Ermittlung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

Bei der Destillation ätherischer Oele überhaupt übergehende Wasser nennt man in der Pharmacie „*Aquae destillatae*“, die meisten derselben sind gegenwärtig obsolet.

Das Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, und das Oel der Traubenkirsche (*Prunus Persica* und *Prunus Padus*) bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Bittermandelöl.

Warum aus bitteren Mandeln bereite Mandelmilch giftig wirkt.

Darstellung.

Aqua Amygdalarum amararum.

Aqua Laurocerasi.

Aqua Cerasorum nigrorum.

Aquae destillatae.

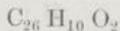
Kirschlorbeeröl, Pfirsichblätteröl, Traubenkirschenöl.

Benzoyl und Alkoholradicale.

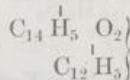
Benzaceton.

Syn. Benzophenon, Benzoyl-Phenylür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Diese früher auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Pro-Benzaceton. Benzaceton.
 duct der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks.

Sie stellt grosse, farblose, aromatisch riechende rhombische Prismen dar, die bei $46^\circ C$. schmelzen, und bei $315^\circ C$. ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

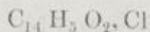
Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzaceton in benzoësaures Natron und Phenylwasserstoff (Benzol), durch rauchende Salpetersäure wird es in Binitrobenzaceton übergeführt.

Benzoyl und Salzbildner.

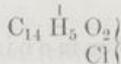
Benzoylchlorür.

Syn. Chlorbenzoyl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farbloses, stark lichtbrechendes brennbares Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch, von 1,196 specif. Gew. und $196^\circ C$. Siedepunkt. Sinkt im Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoësäure und Salzsäure. Benzoylchlorür.



Mit den Alkalisalzen anderer einbasischer Säuren oder benzoësauren Alkalien zusammengebracht, liefert es durch doppelte Zersetzung Anhydride, indem sich gleichzeitig ein Chlormetall bildet.

Mit Bromkalium gibt es

Benzoylbromür $C_{14}H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ Br \end{array} \right\}$ weiche, leicht schmelzbare Krystallblätter. Benzoylbromür und Benzoyljodür.

Mit Jodkalium

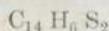
Benzoyljodür $C_{14}H_5O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ J \end{array} \right\}$ gleichfalls krystallinische, leicht schmelzbare Masse.

Benzoyl und Schwefel.

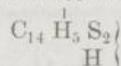
Sulfobenzoylwasserstoff.

Syn. Sulfobittermandelöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

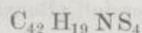


Sulfobittermandelöl.

Bildet sich beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Bittermandelöl mit Schwefelammonium.

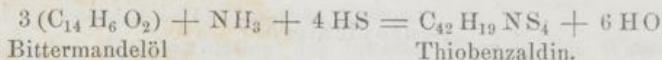
Weisses krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch bei 90° C. erweichend und bei höherer Temperatur sich in verschiedene Producte, worunter Schwefelwasserstoff, zersetzend.

Thiobenzaldin.



Thiobenzaldin.

Diese Verbindung entspricht dem Thialdin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium:

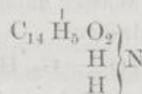


Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von dem Sulfobittermandelöl ähnlichem, widrigem Geruch.

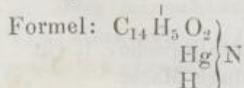
Ammoniakderivate des Benzoyls.

Benzoylamid.

Syn. Benzamid.

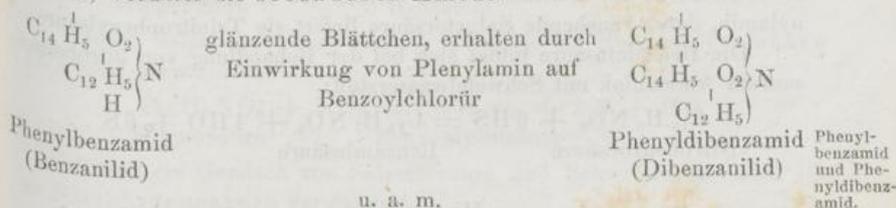


Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° C. schmelzen, und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen so wie in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Beim Kochen mit Alkalien und starken Säuren zersetzt es sich in benzoësaures Ammoniak. Mit Chlorwasserstoffsäure und mit Quecksilber vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Die Quecksilberverbindung hat die

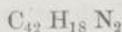


Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoë Säure-Anhydrid, auf benzoësaures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësaurem Natron und Salmiak, endlich bei Behandlung der Hippursäure mit Bleisuperoxyd.

Das Benzamid liefert mehrere Substitutionsproducte und sonstige Derivate, worunter die secundären Amide:



Hydrobenzamid.



Mit Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht, verwandelt sich das Bittermandelöl in Hydrobenzamid: Hydrobenz-
amid.



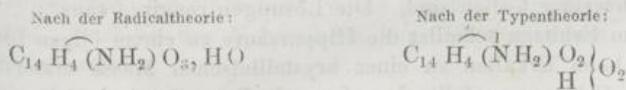
in Alkohol und Aether lösliche, bei 110° C. schmelzende, farblose Octäeder. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich wird es ohne Aenderung der Zusammensetzung in eine organische Base: das Amarin, umgewandelt.

Das Amarin bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche, vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Amarin.

Die Constitution des Hydrobenzamids und Amarins ist noch unermittelt.

Benzoylamidosäure.

Syn. Benzaminsäure, Amidobenzoë Säure.



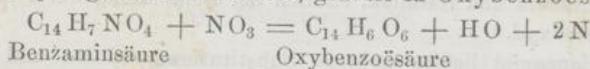
Farblose, kleine Nadeln und Krystallwarzen, beim Erhitzen schmelzend und theilweise unzersetzt sublimirend. In kaltem Wasser wenig, in heissem sowie in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen zersetzen sich an der Luft. Benzamin-
säure.

Die Benzaminsäure bildet mit den Alkalien in Wasser und Alkohol

312 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

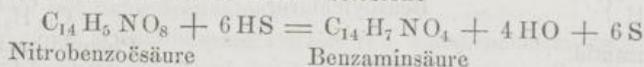
lösliche, nicht krystallisirende Salze, mit den Oxyden der schweren Metalle meist unlösliche Salze. Auch mit mehreren Säuren vereinigt sie sich zu krystallisirbaren Verbindungen, so namentlich mit Salpetersäure und Schwefelsäure.

Mit salpetriger Säure behandelt, geht sie in Oxybenzoësäure über:



Beim Erhitzen mit Platinschwamm zerfällt sie in Kohlensäure und Phenylamin, durch rauchende Salpetersäure liefert sie Trinitrophenylsäure.

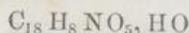
Die Benzaminsäure bildet sich bei der Behandlung von nitrobenzoesäurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff:



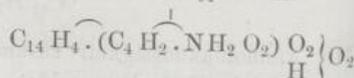
Hippursäure.

Syn. Benzacetamidssäure?

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Hippur-
säure.

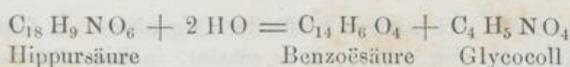
Ogleich die Constitution dieser Säure noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, so besteht doch darüber kein Zweifel, dass sie einerseits zur Benzoësäure, und andererseits zum Glykokoll oder der Amidoessigsäure (Acetamidssäure) in natürlicher Beziehung steht; nicht nur zerfällt sie nämlich unter der Einwirkung verschiedener Agentien in diese beiden Stoffe, sondern kann auch durch Einwirkung von gewissen Benzoylverbindungen auf Acetamidssäure künstlich dargestellt werden. Man ist demnach nur über die Form nicht einig, in welcher diese Beziehungen in einer Formel ausgedrückt werden sollen. Nach der von uns angenommenen typischen Formel wäre die Hippursäure Benzacetamidssäure, d. h. Benzoësäure, in welcher 1 Aeq. H des Benzoyls durch das Radical der Amidoessigsäure vertreten wäre.

Die Hippursäure stellt grosse wohlausgebildete, milchweisse vierseitige Prismen dar, die geruchlos sind, schwach bitterlich schmeckend, in kochendem Wasser und Weingeist leicht, in kaltem Wasser und Aether aber schwieriger löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer.

Wichti-
gere Zer-
setzungen.

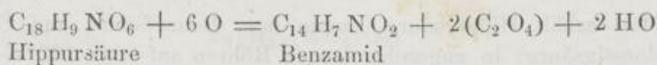
Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie anfangs in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, hierauf in Benzotrinitril (Phenylecyanür), Blausäure und einen harzartigen Körper.

Wird die Hippursäure mit Salzsäure, Schwefelsäure, oder anderen starken Säuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Amidoessigsäure (Glykokoll):

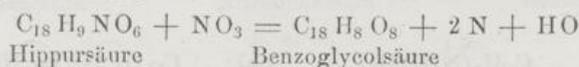


Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. in faulendem Harn.

Mit Wasser und Bleisuperoxyd erwärmt, liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser:



Durch salpetrige Säure endlich wird sie in Benzoglycolsäure (s. unten) verwandelt:



Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie in Nitrohippursäure verwandelt.

Mit Basen vereinigt sich die Hippursäure zu den hippursäuren Salzen, die krystallisirbar und meist in Wasser löslich sind. Die Lösungen der hippursäuren Salze werden durch stärkere Säuren unter Ausscheidung der Hippursäure zersetzt.

Hippur-
säure
Salze.

Der hippursäure Kalk $C_{18}H_8NO_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2 + 3 \text{ aq. krystallisirt in Säulen oder Blättchen.}$

Das hippursäure Silber $C_{18}H_8NO_4 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} O_2$ in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Vorkommen und Bildung. Die Hippursäure ist eines der Producte des thierischen Stoffwechsels, und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist nämlich ein normaler Bestandtheil des Harns pflanzenfressender Säugethiere, vor Allem der Pferde, dann aber auch des Rindes, der Ziege, des Schafes, des Hasen, des Elephanten, der Kameele u. a. m. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost vermehrt sie sich darin derart, dass ihre Menge der im Harn von Herbivoren vorkommenden gleichkommt; auch bei *Diabetes mellitus* nimmt ihre Menge im Menschenharn zu. Ausserdem wurde sie im Blute der Rinder und Pferde, in den Excrementen von *Testudo graeca*, gewisser Schmetterlinge und Habichtsmotten, und in den Hautschuppen bei einer Ichthyosis genannten Hautkrankheit nachgewiesen. Auch in den Nebennieren von Pflanzenfressern scheint sie enthalten zu sein.

Vorkom-
men und
Bildung.

Die Hippursäure ist eine Verbindung, deren Erzeugung in unserem Organismus ganz willkürlich hervorgerufen werden kann, d. h. die wir selbst in unserem Organismus künstlich darstellen können. Wenn wir nämlich Benzoësäure geniessen, so verwandelt sich diese Säure, in unserem Organismus die Elemente der Amidoessigsäure aufnehmend, in Hippursäure, welche im Harn dann in reichlicher Menge nachzuweisen ist.

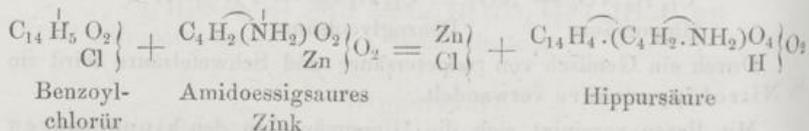
Willkürliche Er-
zeugung
derselben
im Thier-
organismus.

Ebenso verwandeln sich andere Stoffe im Organismus in Hippursäure, solche nämlich, die sich dabei, wie es scheint, in Benzoësäure verwandeln, und dann erst in Hippursäure übergehen: Bittermandelöl, Zimmtsäure u. a. m.

Synthetische Erzeugung derselben.

Auch auf synthetischem Wege lässt sich die Hippursäure künstlich darstellen.

Man erhält Hippursäure, wenn man Benzoësäure und Glycocol (Amidoessigsäure) in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 160°—180° C. erhitzt; ferner durch Behandlung von Chlorbenzoyl mit amidoessigsaurem Zink. Den Vorgang versinnlicht nachstehende typische Formelgleichung:



Darstellung.

Die gewöhnlichste Art der Darstellung der Hippursäure besteht darin, frischen Pferdeharn mit Kalkmilch vermischt einige Minuten lang zu kochen, hierauf zu coliren, rasch auf ein geringeres Volumen einzudampfen, und aus der eingedampften, hippursäuren Kalk enthaltenden Lösung die Hippursäure durch Salzsäure zu fällen. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

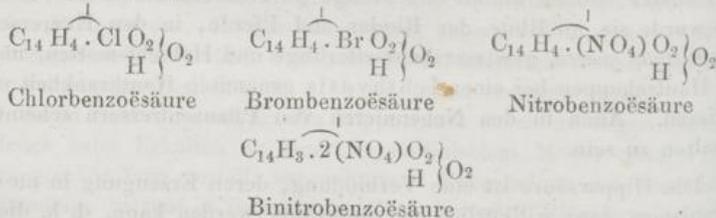
Nimmt man faulen Pferdeharn, so erhält man keine Hippursäure, sondern Benzoësäure, ebenso soll auch nach angestrenzter Arbeit der Pferde, der Harn derselben nur Benzoësäure enthalten.

Gechlorte, gebromte und nitrirte Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen.

Die Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen sind ausserordentlich zahlreich, wir heben daher nur die wichtigeren hervor.

Derivate der Benzoësäure.

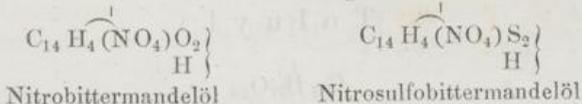
Aus der Benzoësäure erhält man bei geeigneter Behandlung die Substitutionsderivate:



Die Nitrobenzoësäure geht im Organismus in Nitrohippursäure über.

Die Nitrobenzoësäure: weisse Nadeln und Blättchen, bei 127° C. schmelzend, bei stärkerem Erwärmen sublimirend. Durch Schwefelammonium wird die Nitrobenzoësäure in Benzaminsäure verwandelt; im thierischen Organismus geht sie in Nitrohippursäure über.

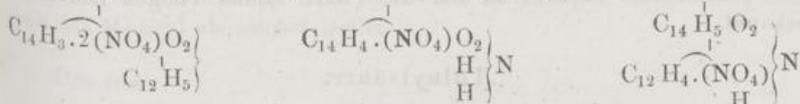
Aus dem Bittermandelöl sind dargestellt:



Nitrobittermandelöl Nitrosulfobittermandelöl

Derivate
des Bitter-
mandelöls,

Aus dem Benzacetone und dem Benzamid:



Binitrobenzacetone Nitrobenzamid Benznitranilid

u. a. m.

des Benz-
acetone und Benz-
amids.

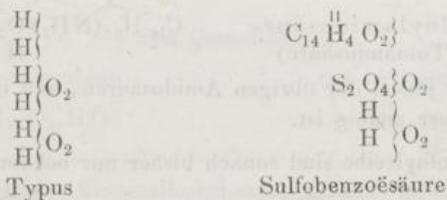
Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Benzoësäure.

Durch Einwirkung der Dämpfe des Schwefelsäureanhydrides auf Benzoësäure erhält man eine Sulfurylverbindung, die Sulfobenzoësäure, eine zweibasische nur schwierig krystallisirbare Säure von der Formel: C₁₄H₆S₂O₁₀.

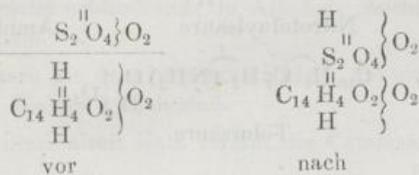
Sulfoben-
zoësäure.

Ueber die rationelle Formel dieser Verbindungen ist noch keine vollständige Uebereinstimmung erzielt. Einige Chemiker nehmen an, dass darin neben dem Radical der Schwefelsäure: Sulfuryl, kein Benzoyl mehr enthalten sei, sondern ein aus dem Benzoyl durch Verlust von 1 Aeq. H zweiatomig gewordenes Radical: C₁₄H₄O₂. Die Formel der Sulfobenzoësäure wäre dann von einem gemischten Typus in nachstehender Weise abzuleiten:

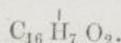
Ansichten
über ihre
chemische
Constitu-
tion mit
Zugrunde-
legung
der ge-
mischten
Typen.



und ihre Bildung würde sich wie folgt schematisch versinnlichen lassen:



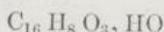
T o l u y l.



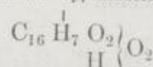
Von diesem Radical ist nur die Säure sammt einigen Derivaten bekannt.

Toluylsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Toluylsäure

Feine weisse Nadeln, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen schmelzend und hierauf unzersetzt sublimirend.

geht im thierischen Organismus in die der Hippursäure homologe Tolursäure über.

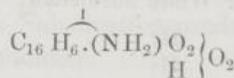
Verwandelt sich durch rauchende Salpetersäure in Nitrotoluylsäure, liefert bei der Destillation mit überschüssigem Kalk Toluol; im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippursäure homologe Tolursäure: $C_{10} H_{11} N O_6$, die demnach als Tolacetamidosäure aufgefasst werden kann.

Mit Basen bildet sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar und in Wasser löslich sind.

Man erhält die Toluylsäure durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure.

Wird die Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man die

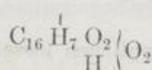
Toluylamidosaure
(Toluaminsäure)



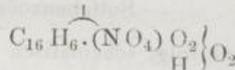
Toluaminsäure.

deren Charakter jenem der übrigen Amidosauren, und insbesondere dem der Benzaminsäure analog ist.

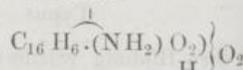
Von der Toluylreihe sind sonach bisher nur bekannt:



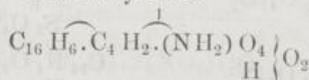
Toluylsäure



Nitrotoluylsäure

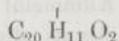


Amidotoluylsäure



Tolursäure

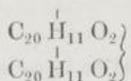
C u m i n y l



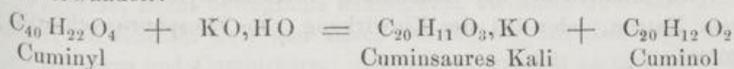
Von diesem Radical sind mehrere Verbindungen dargestellt, und auch das Radical als solches isolirt.

Das freie

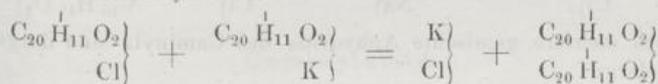
C u m i n y l



ist ein nach Geranium riechendes, bei niederer Temperatur fest werdendes Cuminyl-Oel, welches in Aether und kochendem Alkohol löslich ist, und beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilösung sich in cuminsaures Kali und Cuminol verwandelt:



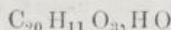
Man erhält das freie Cuminyl bei der Behandlung von Cuminylchlorür mit Cuminylkalium:



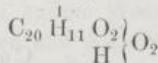
C u m i n y l s ä u r e.

Syn. Cuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

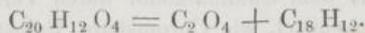


Dem Cymyl- oder Cuminalkokol entsprechende Säure.

Farblose Nadeln oder Blättchen, bei 200° C. schmelzend, bei höherer Cuminylsäure. Temperatur unzersetzt sublimirend; in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht löslich.

Bildet mit Basen die cuminsauren Salze, die meist krystallisirbar, und zum Theil in Wasser löslich sind.

Bei der Destillation mit Kalk zerfällt die Cuminsäure in Cumol und Kohlensäure:



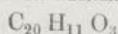
Durch Kochen mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird die Cuminsäure in Insolinsäure, $C_{18}H_8O_8$, verwandelt. Vgl. S. 283.

Beim Durchgang durch den Organismus geht die Cuminsäure unverändert in den Harn über.

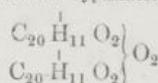
Man erhält die Cuminsäure, indem man auf geschmolzenes Aetzkali Cuminaldehyd oder Römisch-Kümmelöl tropfen lässt, die Masse in Wasser löst, und aus der Lösung die Cuminsäure durch Salzsäure fällt. Auch bei der Behandlung von Cuminalkohol (Cymylalkohol) mit Kalihydrat wird die Säure erhalten.

Cuminsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



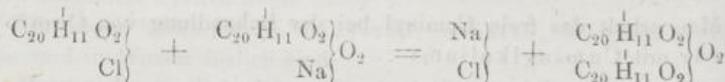
Nach der Typentheorie:



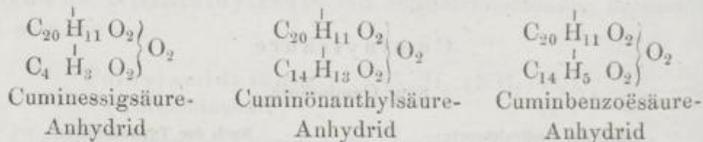
Cumin-
säurean-
hydrid

Dickes, farbloses Oel, mit der Zeit sich in glänzende rhombische Krystalle verwandelnd, und an feuchter Luft in Cuminsäure übergehend. Durch Ammoniak wird es in Cuminamid übergeführt.

Wird erhalten bei der Behandlung von Cuminylchlorür mit cuminsaurem Natron, oder bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf letzteres:



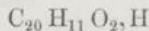
Auch mehrere gemischte Anhydride des Cuminyls sind dargestellt, unter andern:



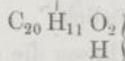
Cuminylwasserstoff.

Syn. Cuminylaldehyd, Cuminaldehyd. Cuminol.

Nach der Radicaltheorie:



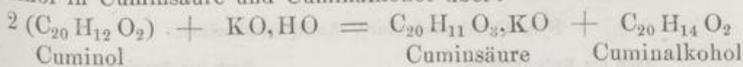
Nach der Typentheorie:



Cuminol.

Oelige, aromatisch nach Kümmelöl riechende, scharf und brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 320° C. siedend. Verhält sich wie ein Aldehyd. Entsteht aus dem Cuminalkohol durch Verlust von 2 Aeq. H. geht durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure, Kalihydrat, auch schon beim Kochen an der Luft unter Aufnahme von 2 O in Cuminsäure über, und verbindet sich mit den zweifach-schwefeligen Alkalien.

Mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat erwärmt, geht das Cuminol in Cuminsäure und Cuminalkohol über:

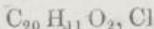


Das Cuminol ist ein Bestandtheil, und zwar der sauerstoffhaltige des Römisch-Kümmelöls, des flüchtigen Oels von *Cuminum Cyminum*, welches ausserdem noch Cymol enthält. Man stellt das Cuminol aus dem Römisch-Kümmelöl dar, indem man letzteres mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron schüttelt, und das sich in Krystallen abscheidende schwefligsaure Cuminaldehyd-Natron durch kohlenensaures Natron zerlegt.

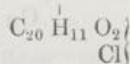
Ist ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls.

Cuminylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

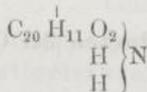


Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, zwischen 256° und 258° C. siedend; an feuchter Luft und durch Behandlung mit Kalilauge zerfällt es in Salzsäure und Cuminsäure. Alkohol verwandelt es in Cuminsäure-Aether, cuminsaures Natron in Cuminsäureanhydrid, Ammoniak in Cuminamid. Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cuminsäure.

Cuminylchlorür.

Cuminylamid.

Syn. Cuminamid.

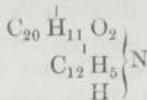


Lange Nadeln oder glänzende Tafeln, in kaltem Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Säuren und Alkalien auch beim Kochen nur schwierig zersetzt. Bildet sich beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr, bei der Einwirkung von Cuminsäureanhydrid auf Ammoniak, oder von kohlenensaurem Ammoniak auf Cuminylchlorür.

Cuminamid.

Behandelt man das Cuminylchlorür mit Phenylamin, so erhält man das

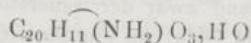
Cuminanilid



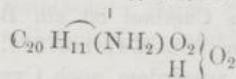
Cuminylamidosäure.

Syn. Cuminaminsäure, Amidocuminsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Cumin-
aminsäure.

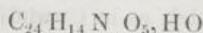
Wird durch Reduction der Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium oder mit Eisenfeile und Essigsäure erhalten, und stellt farblose, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser leicht lösliche tafelförmige Krystalle dar. Verbindet sich nach der Weise der Amidosäuren überhaupt mit Säuren und mit Basen.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure geht sie in Oxycuminsäure, $C_{20}H_{12}O_6$, über.

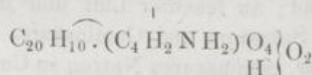
Cuminacetamidosaure.

Syn. Cuminursäure.

Nach der Radicaltheorie:

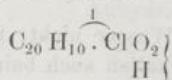


Nach der Typentheorie:

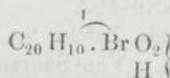
Cuminur-
säure.

Diese der Hippursäure homologe Säure wird durch Behandlung von Chlorcuminylnyl mit acetamidosaurem Silberoxyd (Glykokoll-Silberoxyd) erhalten, sie ist krystallisirbar, gibt wohlcharakterisirte Salze, und spaltet sich analog der Hippursäure durch Behandlung mit Säuren in Cuminursäure und Glykokoll.

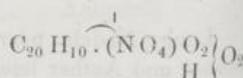
Von Substitutionsproducten der Cuminylnylreihe sind folgende zu erwähnen:



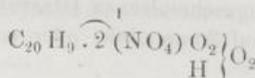
Chloreuminaldehyd



Bromcuminaldehyd



Nitrocuminsäure



Binitrocuminsäure

Sie bieten kein praktisches Interesse dar.

Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale.

Vierte Reihe.

Da diese Radiale keine homologe Reihe bilden, so kann eine allgemeine Formel dafür nicht gegeben werden. Sie stehen zur vorigen Reihe, insbesondere der Phenyl- und Benzoylgruppe, in sehr naher Beziehung, und werden daher zweckmässig in eine Gruppe zusammengefasst, hier angeschlossen.

Diese Radiale sind folgende:

Alkoholradiale:		Säureradiale:	
Styryl	$C_{18}H_9$	Cinnamyl	$C_{18}H_7O_2$
Anisoyl ¹⁾		Anisyl	$C_{16}H_7O_4$
—	—	Cumaryl	$C_{18}H_7O_4$

Früher wurde zu dieser Gruppe gewöhnlich auch das Salicyl: $C_{14}H_5O_4$, das Radical der Salicylsäure, gezählt, und man hatte namentlich auf die einfache Beziehung aufmerksam gemacht, in der folgende Radiale zu einander stehen:

Benzoyl	$C_{14}H_5O_2$	Toluyll	$C_{16}H_7O_2$	Cinnamyl	$C_{18}H_7O_2$
Salicyl	$C_{14}H_5O_4$	Anisyl	$C_{16}H_7O_4$	Cumaryl	$C_{18}H_7O_4$

Es erscheinen nämlich Salicyl, Anisyl und Cumaryl als höhere Oxyde des Benzoyls, Toluylls und Cinnamyls. Nachdem aber schon seit längerer Zeit die einbasische Natur der Salicylsäure zweifelhaft war, haben neuere Untersuchungen so gewichtige Gründe dafür beigebracht, dass die Salicylsäure eine zweibasische sei, dass es gerathen scheint, von den sonstigen Analogien der Salicylsäure abzusehen, und sie weiter unten erst abzuhandeln. Wir werden dann auch darauf hinweisen, inwiefern es noch Anhaltspunkte für die Existenz eines Radicals $C_{14}H_5O_4$ gibt

¹⁾ Die Existenz dieses Radicals ist noch zweifelhaft, da sich die Zusammensetzung des Anisalkohols, vergl. S. 329, damit nicht in Uebereinstimmung bringen lässt.

322 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradiale und inwiefern diese Anhaltspunkte aber nicht mehr genügend scheinen, um den Gegenständen das Gleichgewicht zu halten.

Der allgemeine Charakter der Verbindungen der Radiale der vierten Reihe zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem der Phenyl- und Benzoylverbindungen, in die sie auch zum Theil übergeführt werden können.

Genauer gekannt sind zunächst die Säuren, und zwar sind dies:

Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$
Anisylsäure	$C_{16}H_8O_6$
Cumarsäure	$C_{18}H_8O_6$

a. Alkoholradiale.

Styryl.

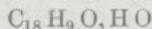


Es sind nur folgende Verbindungen dieses Radicals bekannt:

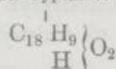
Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol, Styryloxyhydrat, Styron.

Nach der Radicaltheorie:



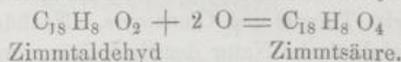
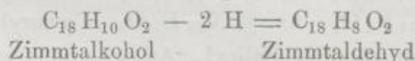
Nach der Typentheorie:



Styrylalkohol, Styron.

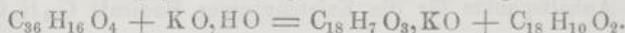
Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33°C. schmelzend, und bei 250°C. sich unzerseht verflüchtigend. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel geht er anfänglich in Zimmtöl, sein Aldehyd, hierauf in Zimmtsäure, seine eigenthümliche Säure, über.



Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl. Schwefelsäure gibt, wie es scheint, Zimmtäther oder Styryloxyd.

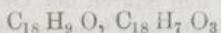
Man erhält den Zimmtalkohol oder Styrylalkohol durch Behandlung des zimmtsauren Styryläthers (Styracin) mit Kalilauge:



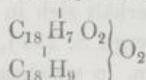
Zimmtsäure-Styryläther.

Syn. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Büschelförmig vereinigte farblose Krystallnadeln, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Schmilzt bei 44° C.

Zimmt-
säure-Sty-
ryläther
(Styracin)

Liefert mit Kalilauge destillirt zimmtsäures Kali und Styrylalkohol, mit Chromsäure oder Salpetersäure aber behandelt, Bittermandelöl und Benzoësäure.

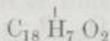
Der Zimmtsäure-Styryläther oder das Styracin ist im flüssigen *Storax*, einem in den Handel kommenden Balsame enthalten, der wahrscheinlich aus *Altingia*-Arten (*Altingia excelsa*) gewonnen wird, und ausserdem noch freie Zimmtsäure und Styrol enthält. Auch im *Perubalsam*, aus dem Saft von *Myroxylon peruvianum* gewonnen, ist Styracin enthalten.

ist im *Bal-
samum
Storacis*
enthalten

Man erhält aus dem flüssigen *Storax* das Styracin, indem man ihn mit kohlen-saurem Natron auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, und hierauf denselben mit heissem Alkohol behandelt, woraus beim Erkalten das Styracin krystallisirt.

b. Säureradical e.

Cinnamyl.

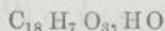


Von diesem Radical sind nachstehende Verbindungen bekannt:

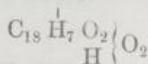
Cinnamylsäure.

Syn. Zimmtsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

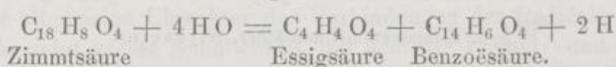


Farblose rhombische Prismen, bei 137° C. schmelzend, bei 290° C. unter partieller Zersetzung kochend, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter aber in kochendem und in Alkohol.

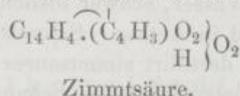
Zimmt-
säure.

Die Zimmtsäure wird durch die meisten zersetzenden Agentien in

324 Einatomige Alkohol- und ihnen correspondirende Säureradical- Benzoylverbindungen verwandelt; so zerfällt sie beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure und Essigsäure.



Sie verhält sich in dieser Beziehung den Säuren der Oelsäuregruppe ähnlich (vergl. S. 267), und so wie diese als fette Säuren betrachtet werden können, in welchen 1 Aeq. H durch das Radical Acetyl C_2H_3 ersetzt ist, so kann man die Zimmtsäure betrachten als Benzoësäure, in der 1 Aeq. nichttypischen Wasserstoffs durch Acetyl C_2H_3 ersetzt ist.



Bleisuperoxyd verwandelt sie in Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd, chromsaures Kali und Schwefelsäure in Bittermandelöl, Salpetersäure in Bittermandelöl und Benzoësäure u. s. w.

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsäuren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, die übrigen dagegen schwer löslich oder unlöslich sind.

Vorkommen.

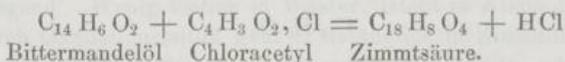
Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax, im Perubalsam, in altem Zimmtöl, im Tolubalsam enthalten und bildet sich durch Oxydation des Styrylalkohols und seines Aldehyds: des Cinnamylwasserstoffs.

Darstellung.

Man erhält sie am besten aus dem Storax, indem man denselben mit kohlensaurem Natron auskocht, die Lösung filtrirt, und durch Salzsäure die Zimmtsäure ausfällt. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Künstliche synthetische Darstellung der Zimmtsäure.

Auf synthetischem Wege lässt sich künstlich die Zimmtsäure durch längeres Erhitzen von äquivalenten Mengen von Chloracetyl und Bittermandelöl (Benzoësäurealdehyd) in zugeschmolzenen Glasröhren darstellen.

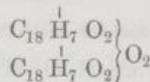


Zimmtsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie

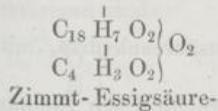


Zimmtsäureanhydrid.

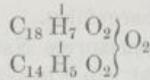
Mikroskopische Nadeln, bei 127° C. schmelzend, in kaltem Alkohol nicht, in kochendem wenig löslich, bei Behandlung mit Wasser in Zimmtsäure übergehend.

Bildet sich bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf zimmtsäures Natron.

Auch gemischte Anhydride des Cinnamyls sind dargestellt:



Zimmt-Essigsäure-

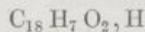


Zimmt-Benzoësäure-Anhydrid.

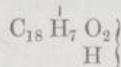
Cinnamylwasserstoff.

Syn. Zimmtsäurealdehyd, Zimmtöl.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Der Cinnamylwasserstoff bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum*, und der Rinde und Blüthen von *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen werden. Das Zimmtöl ist farblos, dunkelt aber an der Luft bald nach, riecht penetrant nach Zimmt, verharzt an der Luft allmählich, und siedet zwischen 220° bis 225° C. Es ist ein Ozonträger.

Cinnamylwasserstoff.

Oleum Cinnamomi aethereum.

Ausser Cinnamylwasserstoff enthält das Zimmtöl noch einen Kohlenwasserstoff, und wenn es alt ist, gewöhnlich auch noch Zimmtsäure.

Um den reinen Cinnamylwasserstoff daraus abzuschneiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylwasserstoffs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der Luft, rascher bei Gegenwart von Platinschwarz, wird der Cinnamylwasserstoff in Zimmtsäure verwandelt. Er verhält sich überhaupt wie ein Aldehyd.

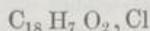
Concentrirte Salpetersäure gibt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert er Bittermandelöl und Benzoësäure.

Das Zimmtöl, respective der Cinnamylwasserstoff, kann auch künstlich dargestellt werden, und zwar auf verschiedene Weise: durch Einwirkung von Platinschwarz auf Styrylalkohol (Styron), durch Einwirkung von Acetylwasserstoff, oder Acetaldehyd auf Bittermandelöl bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, endlich durch trockene Destillation eines Gemisches von zimmtsäurem und ameisensäurem Kalk.

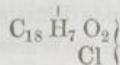
Künstliche Darstellung des Zimmtöls.

Cinnamylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Schweres bei 262° C. siedendes Oel, an feuchter Luft sich rasch in Cinnamylchlorür.

Cinnamylchlorür.

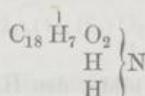
Salzsäure und Zimmtsäure umsetzend. Durch Alkohol wird es in Zimmtsäureäther übergeführt.

Mit zimmtsaurem Natron gibt es Zimmtsäureanhydrid, mit Ammoniak Cinnamid, mit Phenylamin Cinnanilid.

Wird bei der Destillation von Phosphorchlorid mit Zimmtsäure erhalten.

Cinnamylamid.

Syn. Cinnamid.



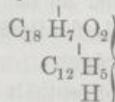
Cinnamid.

In heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystallnadeln. Durch Einwirkung des Ammoniaks auf Cinnamylchlorür dargestellt.

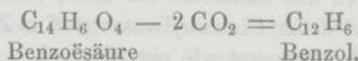
Durch Einwirkung von Phenylamin auf Cinnamylchlorür erhält man

Cinnanilid.

das Cinnanilid:



Der Phenylwasserstoff oder das Benzol wird, wie bereits S. 285 auseinandergesetzt wurde, neben anderen Bildungsweisen auch durch trockene Destillation der benzoësauren Salze gewonnen, und es steht das Benzol zur Benzoëssäure in einem einfachen Verhältnisse. Es geht nämlich letztere in ersteres durch Verlust von Kohlensäure über:



Die zimmtsauren Salze verhalten sich auch in dieser Beziehung den benzoësauren analog, sie liefern nämlich das sogenannte

Cinnamol (Styrol).

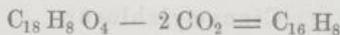
Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Das Hydrür eines sonst nicht bekannten Radicals.



Styrol.

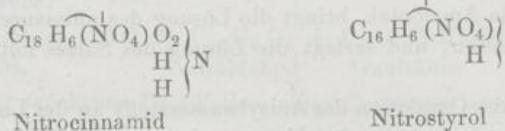
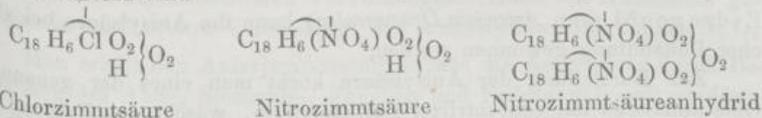
Farblose, stark lichtbrechende, dem Benzol ähnlich riechende, bei 145°C. siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht.

Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ist im flüssigen Storax des Handels enthalten, woraus es leicht durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann.

Die Cinnamylreihe liefert ziemlich zahlreiche Substitutionsproducte. Die wichtigeren sind:

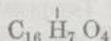
Substitutionsproducte der Cinnamylreihe.



Auch ein Sulfozimmtaldehyd $C_{15}H_7S_2\left\{H\right\}$

und eine Sulfozimmtsäure, analog der Sulfobenzoesäure, sind dargestellt.

Anisyl.

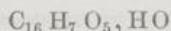


Die Verbindungen dieses Radicals sind folgende:

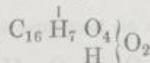
Anisylsäure.

Syn. Anissäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Farb- und geruchlose lange Nadeln, in kaltem Wasser wenig, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Bei 175°C. schmilzt die Anisylsäure, und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Bei der Destillation mit caustischem Baryt liefert die Anisylsäure unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenyl-Methyläther, vergleiche S. 284):



Mit den Basen bildet die Anisylsäure die anisylsauren Salze. Dieselben sind meistens schön krystallisirt, und die Verbindungen mit den Alkalien in Wasser löslich.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anisylsäure sind dargestellt.

Die Anisylsäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella*

Anisylsäure.

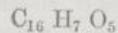
anisum mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anisylsäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden.

Zur Darstellung der Anisylsäure kocht man eines der genannten Oele anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, wäscht das Product mit Wasser, löst in Ammoniak, bringt die Lösung des anissauren Ammoniaks zur Krystallisation, und zerlegt die Lösung des Salzes mit einer stärkeren Säure.

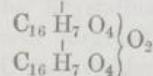
Auch durch Oxydation des Anisylwasserstoffs an der Luft oder durch Oxydationsmittel kann die Anisylsäure erhalten werden.

Anisylsäureanhydrid.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Seidenartige, concentrisch gruppirte Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das Anisylsäureanhydrid schmilzt bei 99° C. und destillirt in höherer Temperatur.

Anisyl-
säurean-
hydrid.

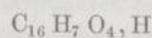
Durch langes Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien wird es in Anisylsäure verwandelt.

Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf anisylsaurer Natron.

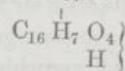
Anisylwasserstoff.

Syn. Anisylaldehyd, Anisal, Anisylige Säure.

Nach der Radicaltheorie:

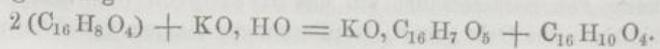


Nach der Typentheorie:



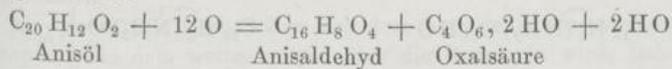
Anisal-
dehyd.

Gelbes aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Der Anisylwasserstoff siedet bei etwa 253° C., hat ein specif. Gewicht von 1,09, ist in Wasser nur wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich, und verhält sich im Uebrigen wie ein Aldehyd. Durch Oxydation an der Luft und auf anderem Wege geht er in Anisylsäure über, durch weingeistiges Kali wird er in anisylsaurer Kali und einen alkoholähnlichen Körper: den Anisalkohol: $C_{16} H_{10} O_4$ verwandelt, der harte farblose glänzende Nadeln darstellt, die bei 23° C. schmelzen, und bei 248° C. sieden, und durch Oxydation in Anisaldehyd und Anisylsäure übergehen. Die Constitution dieses Körpers ist noch nicht genügend erforscht. Seine Bildung erfolgt nach der Formelgleichung:



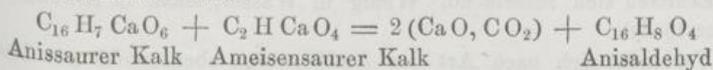
Mit den doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt sich der Anisylwasserstoff zu krystallisirbaren Verbindungen. Auch mit Ammoniak gibt er eine krystallisirbare Verbindung: das Anishydramid, $C_{48}H_{24}N_2O_6$.

Man erhält den Anisylwasserstoff, so wie die Anisylsäure durch Behandlung des Anis-, Sternanis-, Fenchel- und Esdragonöls mit verdünnter Salpetersäure:



Anisöl Anisaldehyd Oxalsäure

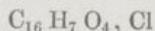
ferner bei der trockenen Destillation eines Gemenges von anisylsaurem und ameisensaurem Kalk:



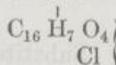
Anissaure Kalk Ameisensaure Kalk Anisaldehyd

Anisylchlorür.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

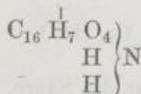


Oeliges, penetrant riechendes, bei $262^\circ C$. siedendes Liquidum, an feuchter Luft sich rasch in Anissäure und Salzsäure umsetzend. Anissaures Natron gibt damit Anissäureanhydrid, Weingeist: Anissäureäthyläther, Ammoniak: Anisamid. Anisylchlorür.

Bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Anisylsäure.

Anisylamid.

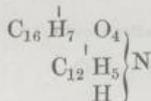
Syn. Anisamid.



Feste weisse Masse, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in Prismen krystallisirend. Anisamid.

Entsteht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Anisylchlorür. Anilin gibt mit letzterem das

Anisanilid

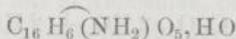


Anisanilid.

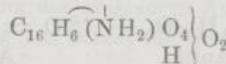
Anisylamidosaure.

Syn. Anisaminsäure, Amido-Anissäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

Anisamin
säure.

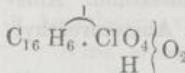
Prismatische Krystalle, bei mässiger Wärme schmelzend, bei stärkerem Erhitzen sich zersetzend. Wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Verbindet sich nach Art der Amidosäuren ebensowohl mit Basen wie mit Säuren. Gibt bei der Destillation mit Baryt Anisidin.

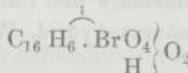
Man erhält die Anisaminsäure durch Behandlung der Nitranisylsäure mit Schwefelammonium.

Substitutionsproducte der Anisylreihe.

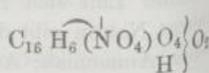
Es mögen hier folgende aufgezählt werden:



Chloranissäure

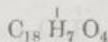


Bromanissäure



Nitranissäure.

C u m a r y l.

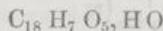


Von diesem Radical ist nur die Säure, und diese selbst ziemlich unvollkommen gekannt.

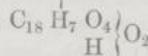
Cumarylsäure.

Syn. Cumarsäure, Cumarinsäure.

Nach der Radicaltheorie:



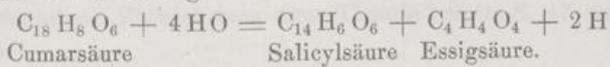
Nach der Typentheorie:

Cumar-
säure.

Krystallisirt in sehr glänzenden, farblosen Nadeln, die geruchlos sind, bitter schmecken, bis 190° C. schmelzen, und in höherer Temperatur sublimiren, wobei sie aber eine theilweise Zersetzung erleiden.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwicke-

lung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure gebildet nach der Gleichung:



Mit Basen bildet sie die cumarsauren Salze. Dieselben sind noch wenig studirt.

Man erhält die Cumarsäure aus dem Cumarin, einem sogenannten Stearopten, von dem weiter unten näher die Rede sein wird, indem man dasselbe mit concentrirter Kalilauge kocht. Das Cumarin: $C_{18}H_6O_4$, nimmt dabei 2 Aeq. Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.