

Aromatische Verbindungen.

Allgemeines
darüber.

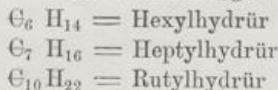
Unter dieser Bezeichnung fasst man eine grosse Zahl organischer Verbindungen zusammen, die sich von den bis nun abgehandelten vorzugsweise durch das Verhältniss ihres Kohlen- und Wasserstoffgehaltes unterscheiden.

Während bei den sogenannten Fettkörpern, worunter man gegenwärtig nicht nur die Fette selbst und die fetten Säuren, sondern auch die ein- und mehratomigen Alkohole und ihre Derivate begreift, der Wasserstoff gegenüber dem Kohlenstoff sehr hervortritt, diese Verbindungen daher sehr wasserstoffreiche sind, haben wir es bei den aromatischen Verbindungen mit sehr kohlenstoffreichen und relativ wasserstoffarmen zu thun. Nachfolgende Zusammenstellung von gesättigten Kohlenwasserstoffen der Methylreihe und der aromatischen Verbindungen erläutert das Gesagte.

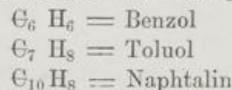
Es sind
kohlenstoff-
reiche und
wasserstoff-
arme Ver-
bindungen.

Kohlenwasserstoffe:

Fette Verbindungen:



Aromatische Verbindungen:



Betrachtet man die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe, welche unzweideutig als gesättigte Moleküle erscheinen, in ihrer Zusammensetzung näher, so ergiebt sich, dass die Anzahl der Wasserstoffatome immer viel geringer ist als sie sein müsste, wenn die Kohlenstoffatome sich nur mit je einer Verwandtschaftseinheit binden würden. Es müssen daher in diesen Kohlenwasserstoffen verdichtete Kohlenstoffkerne angenommen werden, bei welchen die gegenseitige Verlöthung der Kohlenstoffatome eine innigere ist und mit mehr wie einer Verwandtschaftseinheit erfolgt.

Sie enthal-
ten verdich-
tete Kohlen-
stoffkerne.

In keiner aromatischen Verbindung sind weniger wie sechs Kohlenstoffatome enthalten. Erleiden aromatische Verbindungen Zersetzung, so

zeigen
Verbi
oder
Zerse

matis
holäh
Säure
bindu

wasse
zurück
grosse
Theor

ist es
Elem
druck
weist

bindu
tische
ten ä

eine s
trocke
Verbi
Stein
Produ

stellen
gemei

einem
stoff
18 z
Wass

an je
unter
6 Ko
Verw

kern

zeigen sich die Zersetzungsproducte selbst wieder zu den aromatischen Verbindungen zählend und enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff, oder aromatische Verbindungen bilden wenigstens das Hauptproduct der Zersetzung.

So wie bei der grossen Classe der Fettkörper sind auch bei den aromatischen Verbindungen indifferenten Kohlenwasserstoffe, Alkohole und alkoholähnliche Verbindungen mit ihren Derivaten, Aminbasen, ausgesprochene Säuren, Amide u. s. w., reichlich vertreten, und es lassen sich diese Verbindungen, ebenso wie die bis nun abgehandelten, auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe als ihre Radicale, oder auf Carbonyl enthaltende Säureradiale zurückführen. Allein Isomerien sind bei den aromatischen Verbindungen in grosser Zahl bereits nachgewiesen, aber in noch viel grösserer durch die Theorie angedeutet. Bei keiner anderen Classe organischer Verbindungen ist es daher so zwingend geboten, zur Deutung der Structur auf die Elemente selbst zurückzugehen, wie hier, wo die typische Ausdrucksweise und die Annahme von Radicalen sich völlig ungenügend erweist, ebensowohl zur Deutung der Isomerien, wie zur Classification.

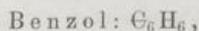
Die Isomerien der aromatischen Verbindungen sind ausserordentlich zahlreich.

Die ziemlich willkürliche Bezeichnung „aromatische“ für diese Verbindungen rührt davon her, dass eine grosse Zahl derselben durch aromatische Gerüche ausgezeichnet ist und zur natürlichen Familie der sogenannten ätherischen (aromatischen) Oele zählt. Ihre Abstammung ist übrigens eine sehr mannigfache, doch ist hervorzuheben, dass viele darunter bei der trockenen Destillation der Harze und anderer stickstofffreier organischer Verbindungen, aber auch bei der trockenen Destillation des Holzes und der Steinkohlen gebildet werden. Doch begegnen wir auch solchen, die Producte des pflanzlichen und thierischen Lebensprocesses sind.

Alle aromatischen Verbindungen lassen sich sehr übersichtlich darstellen und ungezwungen deuten, wenn man mit Kekulé in ihnen einen gemeinschaftlichen verdichteten Kohlenstoffkern annimmt.

Theorie von Kekulé.

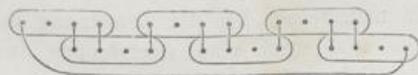
Dieser Kern ist im



einem gesättigten Kohlenwasserstoff, enthalten. In diesem Kohlenwasserstoff sind von den 24 Verwandtschaftseinheiten der 6 Atome Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Am wahrscheinlichsten ist nun die Annahme, dass an jedem Kohlenstoffatom sich ein Wasserstoffatom angelagert findet; unter dieser Voraussetzung kann man annehmen, dass die Bindung der 6 Kohlenstoffatome abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verwandtschaftseinheiten erfolge, durch welche Annahme der Kohlenstoffkern des Benzols nachstehende Gestalt gewinnt:

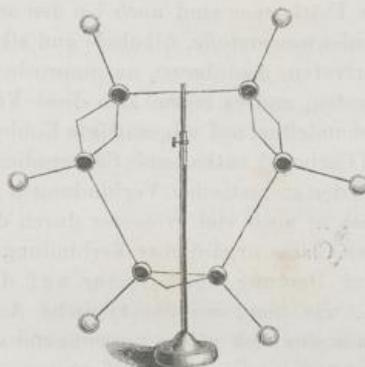
Sie leitet alle aromatischen Verbindungen vom Benzol C_6H_6 ab.

Fig. 10.



Denkt man sich diese Anordnung als offene Kette, so bleiben noch 8 freie Verwandtschaftseinheiten übrig; nimmt man aber an, wie dies auch

Fig. 11.

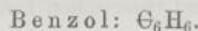


die Fig. 10 (a. v. S.) andeutet, dass je eine Verwandtschaftseinheit der Endkohlenstoffatome sich ebenfalls gegenseitig binden, so bekommt man die geschlossene Kette, gewissermaassen einen geschlossenen, symmetrischen Ring, wie ihn Fig. 11 (welche die durch ein sehr zweckmässiges Modell erläuterte Structur des Benzols wiedergiebt), sehr gut versinnlicht.

Sind nun die 6 freien Verwandtschaftseinheiten dieses Kohlenstoffkernes durch 6 Wasserstoffatome befriedigt, so hat man das Benzol.

Fig. 11. Vom Benzol leiten sich alle aromatischen Verbindungen auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff des Benzols durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, gerade so, wie sich vom Sumpfgase: dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_6H_{14} , eine grosse Anzahl von Verbindungen ableiten lässt.

Wir beginnen daher die nähere Betrachtung der aromatischen Verbindungen mit ihrem Ausgangspunkte, dem



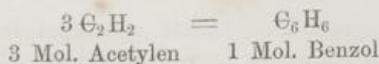
Syn. Benzin. Phenylhydrür.

Benzol.

Bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, dünnflüssiges Oel von 0,85 specif. Gewicht und angenehm gewürzhaftem Geruch, wird bei $0^\circ C.$ fest, schmilzt wieder bei $+5^\circ C.$ und siedet zwischen 80° und $81^\circ C.$ Brennbar mit helleuchtender russender Flamme, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aceton. Ist ein gutes Auflösungsmittel für flüchtige und fette Oele, Camphor, Kautschuk, Gutta-percha. Auch Schwefel, Phosphor, Jod, Brom, sowie einige Alkaloide werden von Benzol in mehr oder minder erheblicher Menge gelöst.

Das Benzol bildet sich bei der trockenen Destillation verschiedener Stoffe, — so der Steinkohlen, woher das Vorkommen geringer Mengen dampfförmigen Benzols im Leuchtgase herrührt —, der Chinasäure, der benzoësauren Salze, gewisser Fette und ätherischer Oele u. a. m. Das aus Steinkohlentheer dargestellte und in den Handel gebrachte Benzin ist noch sehr unrein.

Benzol erhält man ferner bei der Zersetzung zahlreicher aromatischer Verbindungen und wenn man Acetylgas durch schwach rothglühende Röhren streichen lässt:



Es ist dies demnach ein Fall von Polymerisirung.

1) *Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch einwerthige Elemente: Cl, Br und J.*

Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsderivate des Benzols.

Chlor-,
Brom- und
Jodderivate
des Benzols.

Der Wasserstoff des Benzols kann Atom für Atom durch die Substituenten Chlor, Brom und Jod vertreten werden. Die so erhaltenen Substitutionsproducte sind sämmtlich durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet und es kann ihnen Chlor, Brom und Jod lange nicht so leicht entzogen werden, wie den entsprechenden Verbindungen der Alkoholradicale.

Behandelt man mit etwas Jod vermischtes Benzol nicht zu lange mit Chlorgas und rectificirt über Aetzkali, so erhält man

Monochlorbenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, als eine stark lichtbrechende, farblose, bei 136° siedende Flüssigkeit.

Es sind ausserdem **Dichlorbenzol:** $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, **Trichlorbenzol:** $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$, **Tetrachlorbenzol:** $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$, **Pentachlorbenzol:** C_6HCl_5 , und **Perchlorbenzol:** C_6Cl_6 , dargestellt.

Da bei der symmetrischen Structur des Benzols jedes Kohlenstoffatom und jedes Wasserstoffatom dem anderen durchaus gleichwerthig erscheint, so sind isomere Modificationen des Monochlorbenzols nicht denkbar; wenn eins von den 6 Atomen Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, so ist es gleichgültig, an welcher Stelle dies geschieht. In der That kennt man auch nur ein Monochlorbenzol. Anders aber schon beim Dichlorbenzol. Wenn 2 Atome H des Benzols durch Chlor (oder Brom und Jod) substituirt werden, so können es zwei benachbarte Wasserstoffatome sein, oder es liegt ein Wasserstoffatom, oder es liegen zwei Wasserstoffatome dazwischen; es sind daher hier schon drei Isomeren möglich.

Deutung der
hier mög-
lichen Iso-
merien.

Dass durch die verschiedene gegenseitige Stellung der substituirt Wasserstoffatome wirklich Isomeren bedingt sind, bestätigt die Erfahrung.

Die Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich. Da alle diese Körper ausser ihrer theoretischen Bedeutung eine praktische vorläufig nicht beanspruchen können, so werden diese allgemeinen Betrachtungen genügen.

2) *Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch zweiwerthige Elemente.*Oxy- und
Sulfoderi-
vate des
Benzols.

Oxy- und Sulfoderivate des Benzols.

Eine Substitution zweier Wasserstoffatome des Benzols durch ein zweiwerthiges Atom ist der Theorie nach, bei der Stellung der Kohlenstoffatome, nicht möglich. Wenn daher ein zweiwerthiges Sauerstoffatom sich für ein Wasserstoffatom an den Kern anlagert, so wird es nur mit einer seiner beiden Verwandtschaftseinheiten gebunden und bringt noch eine freie Valenz mit; führt es auf diese Weise noch ein Wasserstoffatom, d. h. die Hydroxylgruppe, ein, so erhält man sogenannte Oxybenzole, d. h. Benzol, in welchem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Hydroxyl ΘH (Wasserrest) ersetzt sind.

Genauer gekannt sind von derartigen Derivaten:

- | | | | |
|------------------------------------|----------|---|--|
| 1) Monoxybenzol. Phenol | C_6H_5 | { | ΘH |
| 2) Bioxybenzol. Brenzkatechin . . | C_6H_4 | { | ΘH
ΘH |
| 3) Trioxybenzol. Pyrogallussäure . | C_6H_3 | { | ΘH
ΘH
ΘH |

Monoxybenzol: $C_6H_5(\Theta H)$.

Syn. Phenol. Phenylalkohol. Carbonsäure.

Eigen-
schaften.

Das Phenol krystallisirt, wenn vollkommen wasserfrei, in farblosen glänzenden Nadeln, die bei $35^\circ C.$ schmelzen und bei $185^\circ C.$ sieden; bei der geringsten Spur von Wasser aber krystallisirt es nicht und stellt dann eine farblose ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Es hat einen durchdringend unangenehmen, kreosotähnlichen, lange haftenden Geruch, schmeckt brennend und wirkt ätzend, die Haut macht es weiss und verändert sie. Es ist schwerer als Wasser, darin nur wenig löslich, in Alkohol, Aether und Essigsäure aber sehr leicht löslich. Für Pflanzen und für Thiere ist es ein heftiges Gift, wirkt aber fäulnisswidrig auf Fleisch und dergleichen thierische Stoffe, indem es sich mit den thierischen Substanzen chemisch zu verbinden, oder die Fäulnisskeime zu tödten scheint. Nach längerem Aufbewahren färbt es sich immer dunkler. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es dunkelblau und wird durch Eisenoxydsalze vorübergehend violettblau gefärbt.

Kalium und Natrium entwickeln daraus Wasserstoff, während sich Kalium- oder Natriumphenylat bildet. Ammoniak führt es unter gewissen Modalitäten der Einwirkung in Phenylamin über.

Das Phenol ist in kleiner Menge im Castoreum, so wie im Kuhharn und dem Harn anderer Thiere (wohl durch Zersetzung desselben entstanden) aufgefunden. In reichlicher Menge bildet es sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und wird gegenwärtig im Grossen aus Steinkohlentheer dargestellt, unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht, was aber von dem aus Buchenholztheer dargestellten ächten Kreosot wesentlich verschieden ist.

Es bildet sich ferner bei der Behandlung von Phenylchlorür mit alkoholischer Kalilösung, bei der trocknen Destillation der Salicylsäure mit Baryt, des Benzoëharzes, des Harzes von *Xanthorrhoea hastilis*, der Chinasäure, gewisser benzoësauren Salze und mehrerer anderer Stoffe.

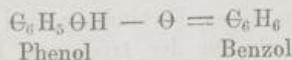
Andere Bildungsweisen desselben werden wir später kennen lernen.

So wie das Monochlorbenzol als das Chlorür des Radicals C_6H_5' , welches Phenyl genannt wird, betrachtet werden kann, so erscheint das

Monoxybenzol gewissermassen als der Alkohol dieses Radicals C_6H_5' $\left. \begin{matrix} H \\ \Theta \end{matrix} \right\} \Theta$,

und wird auch als Phenylalkohol vielfach bezeichnet. Der Wasserstoff des Hydroxyls desselben verhält sich in der That jenem der eigentlichen Alkohole sehr ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten und diese Verbindungen (mit Alkalimetallen), analog dem Kaliumäthylat u. s. w., sind sehr unbeständig. Leichter erfolgt seine Vertretung durch Säureradicale und Alkoholradicale und es entstehen so den Aethern und zusammengesetzten Aethern der Alkohole analoge Derivate. Worin aber das Monoxybenzol oder Phenol von den eigentlichen einatomigen Alkoholen sehr wesentlich abweicht, ist sein Verhalten bei der Oxydation. Es entspricht ihm weder ein Aldehyd noch eine Säure. Warum aus ihm durch Vertretung von 2 Atomen H durch 1 Atom Θ keine Säure entstehen kann, haben wir bereits angedeutet. Es liegt in der Structur des Benzolkernes, die eine Vertretung zweier H-Atome durch ein Θ -Atom unmöglich erscheinen lässt.

Dem Phenol kann der Sauerstoff leicht wieder entzogen werden und zwar durch Zinkstaub (metallisches Zink in feiner Vertheilung), wodurch es in Benzol übergeht:



Der Wasserstoff des Hydroxyls des Phenols kann durch Kalium, durch Natrium, durch das Radical der Essigsäure, Phosphorsäure u. s. w., sowie durch Alkoholradicale, z. B. Methyl, vertreten werden und man erhält auf diese Weise Phenolkalium und Phenolnatrium, essigsaures Phenol, phosphorsaures Phenol, Phenolphosphorsäuren, Phenolmethyläther u. s. w. Wir erwähnen von diesen Verbindungen näher nachstehende:

Vorkommen
u. Bildungs-
weisen.

Es erscheint
nach gewis-
sen Reac-
tionen
als der Al-
kohol des
Radicals
Phenyl
 C_6H_5' .

Kann in
Benzol zn-
rückver-
wandelt
werden.

Phenol-
derivate.

Phenolkalium: $C_6H_5(\Theta K)$,

Phenol-
kalium.

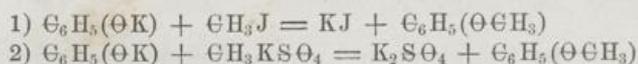
erhält man durch Eintragen von Kalium in gelinde erwärmtes Phenol. Das Kalium löst sich unter Wasserstoffentwicklung und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei.

Farblose, zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Phenylmethylläther. Anisol: $C_6H_5(\Theta \Theta H_3)$,

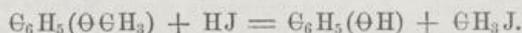
Anisol.

bildet sich bei der Destillation von Anissäure und Methylsalicylsäure mit Baryt, auf synthetischem Wege aber beim Erhitzen von Phenolkalium mit Methyljodür im zugeschmolzenen Rohre, oder bei der Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kali:



Farblose angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei 152° C. siedend. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mit Jodwasserstoff auf 130° erhitzt, liefert es Phenol und Jodmethyl:



Bildungs- und Spaltungsweisen lassen über seine Constitution keinen Zweifel.

Chlor-,
Brom- und
Jodderivate
des Phenols.

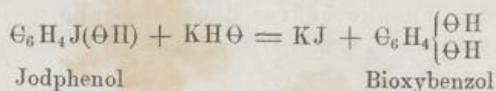
So wie im Benzol selbst können auch im Monoxybenzol oder Phenol die Wasserstoffatome des Kernes Atom für Atom durch Chlor, Brom und Jod ersetzt werden und man erhält so Chlorphenol, Dichlorphenol, Trichlorphenol, Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol und die analogen Brom- und Jodsubstitutionsderivate.

Bioxybenzol: $C_6H_4 \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix}$.

Syn. Brenzkatechin. Oxyphensäure.

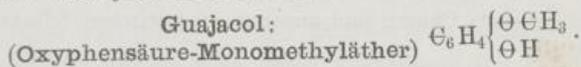
Bioxy-
benzol.
Brenz-
katechin.

Die Bildungsweisen dieser Verbindung sind sehr mannigfache. Es findet sich in den Producten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig), des Gummi Catechu und Kino, der Moringersäure, es bildet sich durch Spaltung der Protocatechusäure und der Oxy-salicylsäure und verwandter Substanzen etc. Man erhält endlich durch Behandlung von Jodphenol mit schmelzendem Aetzkali ebenfalls Bioxybenzol:



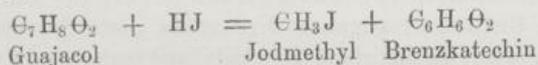
Das Bioxybenzol oder Brenzkatechin bildet farblose rhombische Krystalle, die bei 111°C. schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Es hat einen schwachen aber angenehmen Geruch, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, seine Lösungen reduciren Gold- und Silbersalze und scheiden aus alkalischen Kupferoxydlösungen Kupferoxydul ab. Alkalische Lösungen desselben färben sich an der Luft unter Sauerstoffabsorption dunkel. Eisenoxydulsalze fällt es olivengrün. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag von Brenzkatechinblei: $C_6H_4(O_2Pb)$.

Von den Derivaten des Brenzkatechins erwähnen wir den sauren Methyläther desselben:



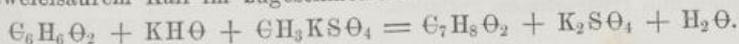
Dieser Körper ist ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots und stellt ein stark lichtbrechendes, farbloses, aber an der Luft nachdunkelndes Liquidum von sehr mild aromatischem Geruch dar (an Perubalsam erinnernd). Sein specif. Gewicht ist 1,12; es siedet bei etwa 200°, ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Kali liefert es zwei schön krystallisirende Verbindungen: $C_7H_7K\Theta_2 + 2H_2\Theta$ und $C_7H_7K\Theta_2, C_7H_8\Theta_2 + H_2\Theta$.

Die alkoholische Lösung des Guajacols wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt. Silbersalze werden durch Guajacol rasch reducirt. Behandelt man es mit Jod und Phosphor, so zerfällt es in Brenzkatechin und Jodmethyl:



Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es Tetrachlorguajacon: $C_7H_2Cl_4\Theta_2$.

Das Guajacol ist wie oben erwähnt ein Bestandtheil des ächten Buchenholztheerkreosots, aber auch ein Bestandtheil des durch trockne Destillation von Guajakharz gewonnenen Oeles. Man erhält es auf synthetischem Wege durch Erhitzen von Brenzkatechin, Kali und methylschwefelsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 170°:



Diese Bildungsweise, sowie seine Spaltung in Brenzkatechin und Methyl, lassen über die Structur des Guajacols keinen Zweifel.

Isomere des Brenzkatechins.

Aus dem bei Gelegenheit der gechlorten Benzole über Isomerien Gesagten ergiebt sich als weitere Folge, dass, sowie nur ein Monochlorbenzol denkbar ist, auch nur ein Monoxybenzol existiren kann. So wie aber schon beim Dichlorbenzol drei Isomerien durch die verschiedene

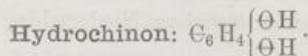
Eigenschaft.

Guajacol.

Isomere des Brenzkatechins.

Stellung der Chloratome möglich sind, so sagt auch die Theorie drei mögliche Isomeren des Bioxybenzols voraus und die Erfahrung entspricht der Vorhersage.

Ausser dem Brenzkatechin kennt man noch zwei Verbindungen von der Formel $C_6H_6O_2$, die ihrem ganzen Verhalten nach ebenfalls als Bioxybenzole zu betrachten sind, nämlich Hydrochinon und Resorcin.



Hydro-
chinon.

Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Chinasäure, in verschiedenen Pflanzen der Familie der Ericineen enthalten und bildet sich aus Chinon und anderen aromatischen Substanzen auf mehrfache Weise.

Es stellt farblose, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen dar, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. In Wasser, Weingeist und Aether sind die Krystalle leicht löslich, Durch Oxydationsmittel geht es sehr leicht in

Chinon.

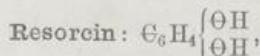
Chinon: $C_6H_4O_2$, eine wasserstoffärmere Verbindung, über, welche goldgelbe, glänzende, durchdringend riechende Nadeln darstellt, die bei 116° schmelzen und leicht sublimiren. Wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt es in Hydrochinon: $C_6H_4O_2 + 2H = C_6H_6O_2$.

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert das Chinon Mono-, Bi-, Tri- und Tetrachlorchinon, von welchen letzteres auch Chloranil genannt wird. Alle diese Substitutionsderivate sind gelbe, leicht sublimirbare Krystalle und gehen bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in gechlorte Hydrochinone über.

Wenn bei der Oxydation des Hydrochinons nur die Hälfte desselben in Chinon übergeführt wird, so vereinigen sich Chinon und Hydrochinon zu dem sogenannten

Chinhydron.

Grünen Hydrochinon oder Chinhydron, grüne glänzende Krystalle mit metallischem Reflex, welche durch Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon zerfallen.

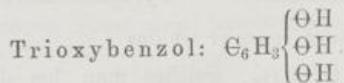


Resorcin.

ein Zersetzungsproduct verschiedener Harze durch kaustisches Kali (*Galbanum*, *Gummi ammoniacum*, *Asa foetida*), krystallisirt in Tafeln oder Säulen des triklinometrischen Systems, die bei 99° schmelzen und bald darauf sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett, mit Chlorkalk ebenfalls violett.

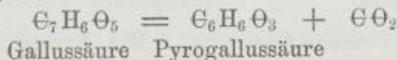
Die Isomerie des Brenzkatechins, Hydrochinons und Resorcins kann nur in der relativen Stellung der beiden Hydroxyle gesucht werden und

es ist in hohem Grade interessant, dass, so wie es drei isomere Bioxybenzole giebt, auch drei isomere Monojodphenole bekannt sind, von welchen eines, Orthojodphenol, bei der Behandlung mit schmelzendem Kali Hydrochinon, das zweite, Parajodphenol, bei gleicher Behandlung Resorcin, das dritte endlich, Methajodphenol, Brenzkatechin liefert.



Syn. Pyrogallussäure. Pyrogallin.

Diese Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation der Gallussäure, welche dabei unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrogallussäure übergeht: Pyrogallussäure.

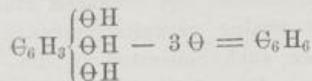


Der Name Pyrogallussäure ist wenig geeignet, da sie keine Salze bildet. Wie obige Formel zeigt, enthält sie auch nicht die Carboxylgruppe. Eigenschaften.

Die Pyrogallussäure sublimirt in perlmutterglänzenden Krystallblättchen, schmeckt bitter und röthet Lackmus nicht. Bei 115°C. schmilzt sie und sublimirt bei ungefähr 210°C. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Alkalien zusammengebracht, absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft mit grösster Begierde, wobei die Lösung allmählich eine braune, beinahe schwarze Färbung annimmt. Wegen dieses beträchtlichen Absorptionsvermögens alkalischer Lösungen von Pyrogallussäure für freies Sauerstoffgas bedient man sich solcher Lösungen zur Absorption des Sauerstoffs bei Gasanalysen, namentlich bei der Analyse der atmosphärischen Luft. So wie die Gallussäure, reducirt auch die Pyrogallussäure Gold- und Silbersalze und findet daher in der Photographie Anwendung.

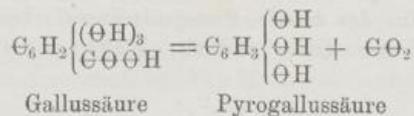
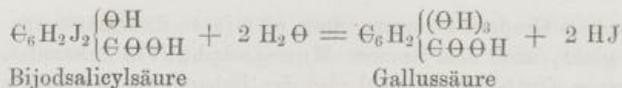
Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwarzbraune Färbung.

Wenn man ihren Dampf über erhitzten Zinkstaub leitet, so wird sie zu Benzol reducirt:



Dies, sowie ihre Bildung aus Bijodsalicylsäure (die selbst aus Phenol erhalten werden kann) lassen über ihre Stellung unter den aromatischen Verbindungen keinen Zweifel.

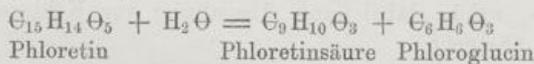
Behandelt man nämlich Bijodsalicylsäure mit heisser Kalilauge, so geht sie unter Elimination des Jods und Eintritt von 2(ΘH) in Gallussäure über, diese aber liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Kohlensäure Pyrogallussäure, d. h. Trioxybenzol:



Der Pyrogallussäure isomer ist das

Phloro-
glucin.

Phloroglucin: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$, welches man bei der Behandlung von gewissen Glucosiden und Harzen mit schmelzendem Kalihydrat neben gleichzeitig gebildeten Säuren erhält. So spaltet sich Phloretin in Phloroglucin und Phloretinsäure:

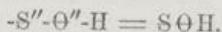


Grosse farblose Prismen, bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlierend, bei höherer Temperatur schmelzend und dann sublimierend. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid violett-röthlich gefärbt, alkalische Kupferoxydlösungen werden zu Kupferoxydul reducirt. Mit Acetylchlorür behandelt, liefert es Triacetylphloroglucin: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_3$. Eine Beziehung zum Benzol, oder seinen Oxyderivaten ist übrigens für das Phloroglucin mit Bestimmtheit noch nicht nachgewiesen.

Sulfoderivate des Benzols und Phenols.

Wenn sich an den Benzolkern an die Stelle eines Atomes Wasserstoff ein zweiwerthiges Schwefelatom anlagert, so wird es nur mit einer seiner beiden Verwandtschaftseinheiten an den Kern gebunden und bringt daher noch eine freie Verwandtschaftseinheit mit. Auf diese Weise kann man in das Benzol SH, d. h. einen Rest von Schwefelwasserstoff einführen und man erhält so Monothiobenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, welches als Phenol betrachtet werden kann, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel substituirt ist; demnach eine Verbindung, welche sich den Mercaptanen analog verhalten muss. Ein zweiwerthiges Schwefelatom kann aber auch Sauerstoff in die Verbindung einführen, wobei folgende graphisch dargestellte Fälle möglich sind.

1. Das Schwefelatom führt ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom ein:



2. Das Schwefelatom führt zwei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom ein:



$-S''-O''-O''-H = S\Theta_2H$, Rest der schwefligen Säure.

3. Das Schwefelatom führt drei Sauerstoffatome und ein Wasserstoffatom ein:



$-S''-O''-O''-O''-H = S\Theta_3H$, Rest der Schwefelsäure.

4. Ein Schwefelatom führt zwei Sauerstoffatome aber kein Wasserstoffatom ein, sondern die freie Verwandtschaftseinheit des zweiten Sauerstoffatoms verankert einen zweiten Benzolkern mit dem ersten:



$-S'-O''-O''- = S\Theta_2$, Radical der Schwefelsäure.

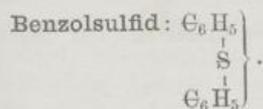
Wir heben aus diesen Sulfoderivaten nachstehende heraus:

Monothiobenzol: $C_6H_5(SH)$.
(Phenylmercaptan)

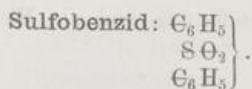
Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch, ^{Monothiobenzol.} von 1,078 specif. Gewicht und 165° Siedepunkt. Brennbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Mit Metallen und Metalloxyden setzt es sich, analog den übrigen Mercaptanen, in Mercaptide und Wasser um.

Auf die einfachste Weise erhält man diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol.



Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch, ^{Benzolsulfid.} bei 292° siedend, von 1,12 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Entsteht neben Phenylmercaptan bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol. Behandelt man es mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in



Sulfobenzid. Farblose, rhombische, wohl ausgebildete Krystalle, bei 128° schmelzend, bei höherer Temperatur sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol und in Aether.

Dieses Benzolderivat bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure auf Benzol.

Von den Sulfonsäuren des Benzols und Phenols sind dargestellt:

Sulfonsäuren des Benzols und Phenols.	Benzolschweflige Säure	$\text{C}_6\text{H}_5\{\text{S O}_2\text{H}$
	Benzolmonosulfonsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\{\text{S O}_3\text{H}$
	Benzoldisulfonsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{S O}_3\text{H} \\ \text{S O}_3\text{H} \end{array}\right.$
	Phenolmonosulfonsäure	$\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{S O}_3\text{H} \end{array}\right.$
	Phenoldisulfonsäure	$\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{S O}_3\text{H} \\ \text{S O}_3\text{H} \end{array}\right.$

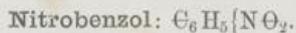
Die Sulfonsäuren des Benzols und Phenols sind starke, sehr beständige, zum Theil krystallisirbare Säuren, welche einbasisch sind, wenn sie den Rest der Schwefelsäure einmal enthalten, zweibasisch dagegen, wenn zwei Schwefelsäurereste vorhanden sind. Die benzolschweflige Säure ist der Natur der Sache gemäss ebenfalls einbasisch. Die Salze dieser Säuren sind grösstentheils krystallisirbar.

3) Substitution des Wasserstoffs im Benzol und Phenol durch dreiwertige Elemente.

Nitro- und Amidoderivate des Benzols und Phenols.

Wenn sich ein dreiwertiges Stickstoffatom an den Benzolkern anlagert, so führt dasselbe zwei freie Verwandtschaftseinheiten mit ein; je nachdem nun diese durch Sauerstoff, oder durch Wasserstoff befriedigt werden, resultiren die Nitro- oder die Amidoderivate des Benzols, oder des Phenols.

Wir heben aus zahlreichen Verbindungen dieser Art nur diejenigen heraus, die praktisches Interesse darbieten.



Nitrobenzol. Indem der Stickstoff an den Benzolkern nur mittelst einer Verwandtschaftseinheit gebunden wird, bleiben noch zwei Verwandtschaftseinheiten übrig, die aber schon durch ein Sauerstoffatom bei gewöhnlicher Bindungsweise gebunden werden müssten. Man kann daher die Bindung des Stickstoffs und

Sauerstoffs in der Atomgruppe $N\Theta_2$ (Nitroyl), in nachstehender graphisch dar-

gestellter Weise annehmen: , wobei das schraffirte Atom den Stick-

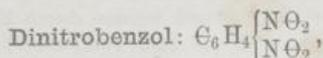
stoff, die nicht schraffirten Atome den Sauerstoff bedeuten.

Man erhält das Nitrobenzol durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wobei das Nitrobenzol sich ölförmig ausscheidet.

Gelbliche ölige Flüssigkeit von 1,2 specif. Gewicht, bei $+ 3^\circ C$. krystallinisch erstarrend, und bei $213^\circ C$. siedend. Der Geruch dieses Körpers ist sehr ähnlich dem des Bittermandelöls. Das Nitrobenzol schmeckt süß, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Salpetersäure wird es in Dinitrobenzol übergeführt.

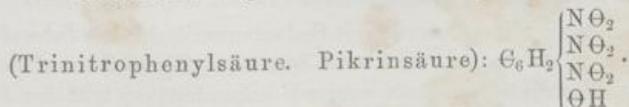
Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium, Salzsäure und Zink, Essigsäure und Eisenfeile, geht es in Anilin über.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird gegenwärtig in den Parfümerien vielfach statt des Bittermandelöls angewendet und zu diesem Behufe aus Benzol gewonnen, wie man selbes aus Steinkohlentheer erhält. Dieser Parfüm wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl, oder *Essence de Mirbane* in den Handel gebracht.



entsteht bei längerer Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzol in der Wärme und bildet lange, farblose, bei 86° schmelzende Nadeln. Durch Reductionsmittel geht es in Nitroamidobenzol (Nitranilin) und in Diamidobenzol über (s. u).

Trinitromonoxymbenzol. Trinitrophenol.



Diese in praktischer Beziehung wichtige Verbindung bildet sich bei längerer Behandlung des Phenols mit Salpetersäure, wobei dasselbe zuerst in Nitro- und Dinitro- und schliesslich in Trinitrophenol übergeführt wird. Sie entsteht aber auch als ein sehr gewöhnliches Oxydationsproduct vieler anderer organischer Stoffe durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, so des Salicins, der Salicylsäure, des Indigos, der Seide, vieler Harze, z. B.: Aloë, Benzoëharz, Perubalsam, Harz von *Xanthorrhoea hastilis* u. a. m.

Sie stellt hellgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erwärmen schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in kochendem; in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf, ebenso auch in Benzol, mit welchem sie sich zu einer wenig beständigen Verbindung vereinigt. Die Lösungen sind gelb, schmecken intensiv bitter, herbe und röthen Lackmus. Bei raschem Erhitzen verpufft die Pikrinsäure. In heisser Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich.

farbt thierische Gewebe, wie Seide und Wolle, gelb, pflanzliche Fasern aber nicht, kann daher als Mittel, um thierische von pflanzlichen Geweben zu unterscheiden, dienen und wird in der Färberei angewendet, giebt mit Indigo eine grüne Farbe; ist sehr giftig.

Pikrinsaure Salze.

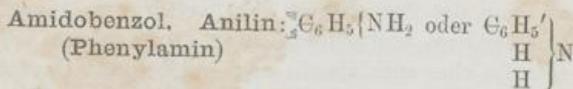
Die Pikrinsäure färbt thierische Stoffe, wie Seide und Wolle, gelb, und man hat sie aus diesem Grunde in der Färberei zum Färben von Seide und Thierwolle angewendet. Baumwolle und Leinenfaser nehmen die Farbe nicht an. Dieses Verhalten kann zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Geweben Anwendung finden. Eine Lösung von pikrinsauren löslichen Salzen mit Indigo versetzt, giebt eine schön grüne Farbe, die ebenfalls in der Technik angewandt wird (hauptsächlich zum Färben künstlicher Blumen).

Für Thiere ist die Pikrinsäure ein heftiges Gift und tödtet in einer Gabe von 1 bis 10 Gran, Kaninchen schnell unter Convulsionen. In kleinen Gaben wurde sie als Heilmittel gegen Wechselfieber angewendet. Da sie übrigens giftig ist, so ist der Vorschlag, sie ihres bitteren Geschmackes wegen dem Biere statt des Hopfens zuzusetzen, in sanitätspolizeilicher Hinsicht unzulässig.

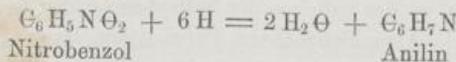
Pikrinsaure Salze. Sie sind alle schön gefärbt, roth oder gelb, meistens krystallisirbar, stark glänzende Krystalle bildend. In Wasser sind sie grossentheils löslich, die Lösungen sind gelb, oder röthlich und werden durch Zusatz von Indigo schön grün. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, einige auch schon durch Stoss oder Schlag. Das pikrinsaure Ammonium krystallisirt in glänzenden Säulen oder Schuppen von gelbröthlicher Farbe, die im Sonnenlichte schön irisiren, das pikrinsaure Kalium in glänzenden, gelben, vierseitigen Nadeln, die beim Erwärmen eine morgenrothe Farbe annehmen und beim Erhitzen, oder unter dem Schlage des Hammers verpuffen.

Durch Schwefelammonium und andere Reductionsmittel wird die Pikrinsäure in Pikraminsäure verwandelt: $C_6H_5N_3O_5$. Durch Jodphosphor geht sie in das Jodür einer Triaminbase, des Pikrammoniums, über.

Wenn man Nitrobenzol mit Reductionsmitteln, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, so tritt der Sauerstoff des Nitroyls als Wasser aus, zwei Atome Wasserstoff an den Stickstoff, und man erhält



nach der Formelgleichung:



Anilin.

Diese in neuerer Zeit für die Industrie höchst wichtig gewordene Verbindung stellt eine farblose, aber bald nachdunkelnde Flüssigkeit von

schwarz
Sie sch
Wasser
leicht a
alkalisc
Chlorke
schmutz
eine pr
voll rot
das An
liche p
stoffe ü
Di
Industr
heit un
Di
Zusamm
betrach
einigt
und Al
Lösung
Das
krystall
lin-Pl
Aus
leicht k
Di
bei der
bei der
Stoffes
der Ste
kohlent
Zu
benzo
kohlent
Essigsä
An
im Gros
Anilin
An
Erhitze
180° C.
abgiebt
Farbsto
krystall
den Kr

schwach aromatischem Geruch dar, die an der Luft allmählich verharzt. Sie schmeckt brennend, siedet bei 182°C . und ist etwas schwerer wie Wasser (specif. Gewicht 1,028). In Wasser ist das Anilin wenig löslich, leicht aber in Weingeist und Aether; seine Lösungen reagiren schwach alkalisch. Die kleinste Menge Anilin bewirkt in einer Auflösung von Chlorkalk eine schöne purpurviolette Färbung, die aber bald in ein schmutziges Violett übergeht. Chromsaures Kali und Schwefelsäure rufen eine prachtvoll blaue, salpetersaure Salze und Schwefelsäure eine prachtvoll rothe, Quecksilberchlorid eine schön rothe Färbung hervor, wie denn das Anilin bei der Einwirkung sehr verschiedener Agentien in gewöhnliche prachtvoll gefärbte, rothe, violette, blaue, gelbe, schwarze Farbstoffe übergeht.

liefert
prachtvolle
Farbstoffe.

Dieser Eigenschaft verdankt das Anilin seine Bedeutung für die Industrie, welche daraus Farben darstellt (Anilinfarben), deren Schönheit und Lüstre unübertroffen ist.

Das Anilin verhält sich wie eine organische Base und kann seiner Zusammensetzung nach auch als die Amidbase des Radicals C_6H_5 , Phenyl betrachtet und als Phenylamin bezeichnet werden. Mit Säuren vereinigt es sich zu wohlcharakterisirten, leicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es mehrere Metalloxyde aus ihren Lösungen.

Das chlorwasserstoffsäure Anilin in feinen sublimirbaren Nadeln krystallisirend, giebt mit Platinchlorid eine gelbe Doppelverbindung von Anilin-Platinchlorid.

Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Anilin zu einer leicht krystallisirbaren Doppelverbindung.

Das Anilin bildet sich auf sehr mannigfache Weise. Man erhält es bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenol im zugeschmolzenen Rohre, bei der trockenen Destillation des Indigos und bei der Destillation dieses Stoffes und des Isatins mit Kalilauge. Auch bei der trocknen Destillation der Steinkohlen bildet sich Anilin, woraus sich sein Vorkommen im Steinkohlentheer erklärt.

Bildung des
Anilins.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Anilins benutzt man das Nitrobenzol als Ausgangspunkt. Man stellt dieses aus dem Benzol des Steinkohlentheeröls dar und behandelt es mit Eisenfeile und concentrirter Essigsäure, oder anderen reducirenden Agentien (vgl. v. S.).

Darstellung.

Anilinfarbstoffe. Aus dem Anilin werden gegenwärtig Farbstoffe im Grossen dargestellt, unter welchen die bekanntesten das Anilinroth, das Anilinviolett, das Anilinblau und das Anilingelb sind.

Anilin-
farbstoffe.

Anilinroth (Fuchsin, Azalëin). Man erhält diesen Farbstoff bei dem Erhitzen von Anilin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, oder Arsensäure auf 180°C . Es bildet sich eine purpurrothe Masse, die an Wasser den Farbstoff abgiebt. Die wässrige Lösung wird mit Kochsalz versetzt, wobei sich der Farbstoff niederschlägt. Durch Auflösen in Weingeist und Abdampfen wird er krystallisirt erhalten. So dargestellt, erscheint er in grünen, metallisch glänzenden Kryställchen, die sich in Wasser und Weingeist mit prachtvoll rother

Anilinroth.

Farbe lösen. Der Farbstoff ist nach den darüber angestellten Untersuchungen ein Salz (gewöhnlich essigsäures oder salzsaures) einer organischen Base: des Rosanilins, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ ausgedrückt wird.

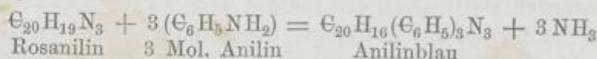
Das Rosanilin selbst wird durch Uebersättigen der kochenden Lösung des Anilinroths mit Ammoniak, beim Erkalten in farblosen, nadelförmigen Krystallen erhalten. An der Luft röthen sich dieselben und zersetzen sich beim Erhitzen über $100^{\circ}C$. In Wasser und Aether sind sie wenig löslich, wohl aber in Alkohol. Das Rosanilin ist eine dreisäurige Base, d. h. es kann sich mit 1, 2 und 3 Mol. Säure zu Salzen vereinigen, von welchen die mit 1 und 3 Mol. Säure die am leichtesten darstellbaren sind. Die Salze mit 1 Mol. Säure sind sehr beständig und haben eine grüne Farbe mit metallischem Schimmer; ihre Lösungen sind purpurroth. Die mit 3 Mol. Säure sind gelblich braun und werden schon durch Wasser in einsäurige Salze und freie Säure zerlegt.

Behandelt man das Rosanilin mit Wasserstoff *in statu nascendi*, so nimmt es 2 At. H auf und verwandelt sich in Leucanilin: $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, welche ungefärbte Salze bildet.

Im Rosanilin lassen sich 3 At. Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen zeigen eine prachtvolle blauviolette Farbe und werden zum Färben verwendet. Das vorzüglich zur Anwendung kommende Triäthylrosanilin: $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, führt auch den Namen Hofmann's Violett.

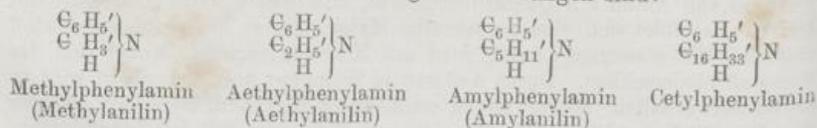
Anilinviolett. Dieser Farbstoff bildet sich vorzugsweise bei der Behandlung von Anilin mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure und anderen Oxydationsmitteln, sowie beim Kochen von schwefelsaurem Anilin mit Kupferchlorid. Aus der erhaltenen Masse wird der Farbstoff: Mauve, Anilinpurpur, durch Weingeist ausgezogen. Derselbe enthält eine Base: das Mauvein, von der Formel: $C_{27}H_{24}N_4$.

Anilinblau. Bildet sich beim Erhitzen des Anilinroths mit Anilin auf 150 bis 160° . Der Farbstoff ist in Weingeist löslich. Alkalien zerstören seine, wie die der übrigen Anilinfarben Färbung; Säuren stellen sie wieder her. Man kann das Anilinblau als Rosanilin betrachten, in welchem 3 At. Wasserstoff durch Phenyl ersetzt sind.

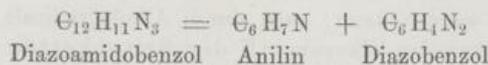


Anilingelb. Anilingelb entsteht neben dem Anilinroth als harzartige, schwach basische Substanz, aus der man durch successive Behandlung mit Lösungsmitteln den Farbstoff isolirt. Der gereinigte Farbstoff, Chrysanilin, ist eine schwache Base von der Formel $C_{20}H_{17}N_3$. Das Chrysanilin ist amorph, rein gelb, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Es bildet mit 1 und 2 Mol. Säure Salze, die zum Theil krystallisirbar sind. Das Anilingelb färbt Seide und Wolle prachtvoll goldgelb.

Vom Anilin leiten sich eine grosse Anzahl von Imid- und Nitrilbasen ab, welche man erhält, wenn man die Jodüre der Alkoholradicale auf Anilin einwirken lässt. Derartige Verbindungen sind:



Diazoamidobenzol spaltet sich sehr leicht in Diazobenzol und Anilin:



Diazoamidobenzol spaltet sich in Diazobenzol und Anilin.

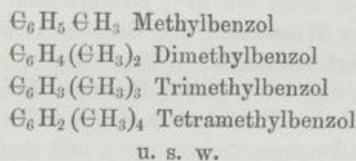
Diazoamidobenzol kann daher als eine Verbindung von Diazobenzol und Anilin betrachtet werden.

4. Substitution des Wasserstoffs im Benzol durch vierwerthige Elemente.

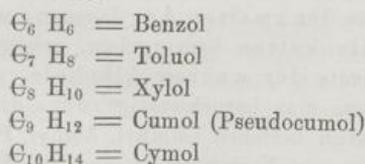
Homologe des Benzols.

Wenn sich an eine Verwandtschaftseinheit des Benzolkerns ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, so wird dies natürlich nur mit einer Verwandtschaftseinheit gebunden und führt noch drei Verwandtschaftseinheiten in das Benzol ein; werden sie durch Wasserstoff gesättigt, so wird H durch C_6H_5 , d. h. durch Methyl substituiert und wir erhalten so die wahren Homologen des Benzols: methylirte Benzole. Möglich sind demnach:

Homologe des Benzols.

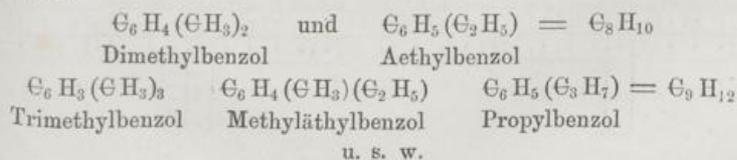


In der That ist eine Reihe von Kohlenwasserstoffen bekannt, die nach Abstammung, Zusammensetzung, physikalischen Eigenschaften und nach chemischen Verhalten als Homologe des Benzols seit lange angesehen werden. Diese Reihe ist:



Allein nur vom Toluol und vom Xylol ist bis nun die Structur mit Sicherheit bekannt. Toluol ist nämlich Methylbenzol und Xylol Dimethylbenzol, beide Kohlenwasserstoffe sind daher wahre Homologe des Benzols. Die Schwierigkeit der Deutung der Structur der höheren Glieder der Reihe ist in der beständig ansteigenden Zahl möglicher und zum Theil auch nachgewiesener Isomerien begründet. So sind z. B. isomer:

Möglichkeit zahlreicher Isomerien, daher schwierige Deutung ihrer Structur.



Da nun *a priori* die Möglichkeit vorliegt, dass nicht nur der Wasserstoff des Benzolrestes, so wie er Atom für Atom durch Salzbildner ersetzt werden kann, auch durch Alkoholradicale substituierbar sei, sondern auch der Wasserstoff der Seitenketten austreten und durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden könne, so wächst die Anzahl möglicher Verbindungen und Isomerien ins Grosse und erscheint es gerathen, um uns nicht in das Detail zu verlieren, uns an das Allgemeine zu halten.

Allgemeine Betrachtungen über die Derivate der Homologen des Benzols. Bei den Derivaten der Homologen des Benzols sind theoretisch auseinandergehalten:

1) Derivate, welche aus Veränderungen des Benzolrestes selbst hervorgehen.

2) Derivate, welche aus den Veränderungen der Seitenketten, d. h. der Alkoholradicale resultiren.

Die Derivate der ersten Art sind denen des Benzols in allen Stücken vollkommen analog.

Wir haben daher hier: Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzols Atom für Atom durch Cl, Br und Jod substituirt erscheint.

Oxyderivate, und zwar Oxy-, Bioxy-, Trioxyderivate, in welchen der Wasserstoff des Benzolrestes durch ΘH (Hydroxyl) substituirt ist. Sie gleichen vollkommen den Phenolen und sind natürlich mit diesen homolog.

Sulfoderivate, Sulfonsäuren, Nitroderivate und Amido-derivate u. s. w., welche alle den bezüglichen Benzolderivaten homolog sind.

Die Derivate der zweiten Art dagegen, welche aus den Veränderungen der Seitenketten hervorgehen, zeigen vollkommen den Charakter der Derivate der wahren Alkohole, was ohne Weiteres verständlich ist, wenn man berücksichtigt, dass diese Seitenketten aus Alkoholradicalen bestehen (Methyl, Aethyl, Propyl, Amyl u. s. w.). So giebt es zwei isomere Verbindungen von der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, nämlich Monochlortoluol und Benzylchlorür. Beide Verbindungen unterscheiden sich dadurch, dass im Monochlortoluol ein H-Atom des Benzolrestes durch Chlor substituirt ist, im Benzylchlorür dagegen ein Wasserstoffatom des Methyls, d. h. der Seitenkette des Toluols. Graphisch (das schraffierte Atom bezeichnet Cl):

Fig. 12.

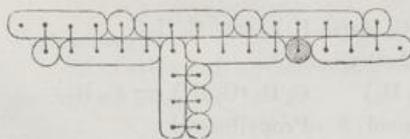
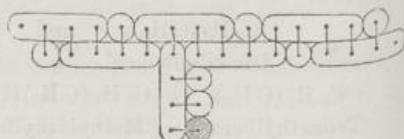


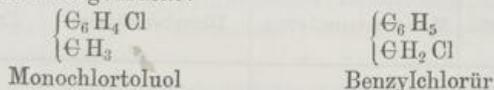
Fig. 13.



Die Derivate der Homologen des Benzols können aus Veränderungen des Benzolrestes oder der Seitenketten hervorgehen.

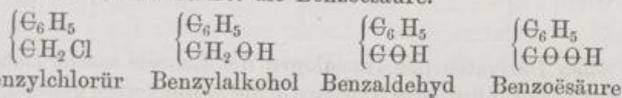
D
log, da
zu ein
D
holra
leicht
an bes
so erh
der Fe
Aldehy
tritt v
D
den CH
Benzol
D
zols he
aroma
Se
Einwir
besteh
Es ent
Seitenk
ausgesc
tende S
Ist
sich d
fische
S
die Car
aroma
ketten
möglich

In Formeln ausgedrückt:



Das Monochlortoluol verhält sich dem Toluol selbst vollkommen analog, das Chlor ist innig an den Kohlenstoffkern gebunden und schwierig zu eliminieren.

Das Benzylchlorür dagegen verhält sich den Chlorüren der Alkoholradicale völlig analog, das Chlor ist darin sehr lose gebunden und leicht zu eliminieren (es befindet sich, wie der Ausdruck der Theorie lautet: an besonders angreifbarer Stelle). Wird es durch Hydroxyl: ΘH ersetzt, so erhält man den Benzylalkohol: $\begin{matrix} \{C_6H_5 \\ \{CH_2\Theta H \end{matrix}$, der sich den Alkoholen der Fettkörper vollkommen analog verhält, durch Austritt von $2H$ in sein Aldehyd (Bittermandelöl) übergeht und durch Austritt von $2H$ und Eintritt von Θ eine Säure liefert: die Benzoësäure.



Das an den Benzolkern angelagerte Methyl zeigt also noch vollkommen den Charakter eines Alkoholradicals, es führt nur den ihm anhängenden Benzolrest C_6H_5 in alle seine Derivate mit ein.

Die durch Veränderungen der Seitenketten der Homologen des Benzols hervorgehenden Derivate sind die Derivate der Alkohole, es sind die aromatischen Alkohole und die aromatischen Säuren.

Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

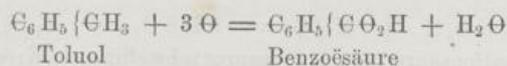
Setzt man nämlich die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe der Einwirkung oxydirender Agentien aus, so werden die aus Alkoholradicalen bestehenden Seitenketten in die Carboxylgruppe, $C\Theta_2H$, übergeführt. Es entstehen ausgesprochene Säuren. Ist, wie beim Benzol, keine solche Seitenkette vorhanden, so ist durch die Theorie die Bildung einer Säure ausgeschlossen und in der That kennt man keine vom Benzol sich ableitende Säure.

Ist nur ein Alkoholradical in der Seitenkette enthalten, so bildet sich die Carboxylgruppe nur einmal und es entsteht eine aromatische Monocarbonsäure.

Sind zwei Alkoholradicale als Seitenketten vorhanden, so kann sich die Carboxylgruppe zweimal bilden und man erhält unter Umständen aromatische Dicarbonsäuren. Sind drei Alkoholradicale als Seitenketten vorhanden, so ist die Bildung aromatischer Tricarbonsäuren möglich. Nachstehendes Schema macht diese Verhältnisse übersichtlich.

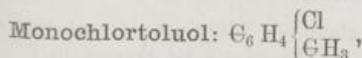
Diese Reaction ist zur synthetischen Darstellung von, den Benzolrest enthaltenden Kohlenwasserstoffen mehrfach angewendet und von allgemeinem Interesse.

Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert das Toluol Benzoësäure:



Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Toluols.

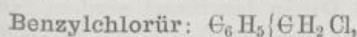
Leitet man Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur in Toluol, so erhält man:



Chlor-,
Brom- und
Jodsubsti-
tutionsderi-
vate des
Toluols.

als eine bei 157° siedende ölige Flüssigkeit, in der das Chlor sich durch die Reagentien nicht nachweisen lässt. Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors bildet sich Trichlortoluol: $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$ und Hexachlortoluol: $\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_6$.

Leitet man dagegen den Dampf des Toluols in Chlorgas, so erhält man das dem Monochlortoluol isomere:

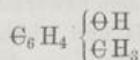


als eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus der das Chlor sofort durch salpetersaures Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird. Die Brom- und Jodsubstitutionsproducte des Toluols verhalten sich analog.

Oxy- und Sulfoderivate des Toluols.

Monoxytoluol.

Syn. Cresol, Cresylalkohol.



Diese Verbindung ist der wahre Homologe des Phenols, gleicht demselben auch in allen chemischen Beziehungen und ist auch neben ihm, im Steinkohlentheeröl enthalten. Es ist eine bei etwa 200° siedende ölige, dem Phenol ähnlich riechende Flüssigkeit. In völlig reinem Zustande soll es bei niedriger Temperatur, ähnlich dem Phenol, krystallisiren. In Wasser ist es fast nicht löslich, wohl aber in Alkohol und Aether.

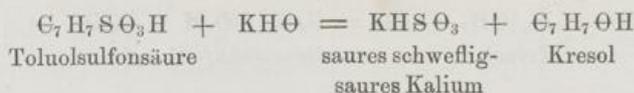
Eigen-
schaften.

Zur Darstellung von Kresol benutzt man die von 190° bis 210° übergehenden Parthieen des käuflichen Steinkohlentheercreosots, löst dieselben in verdünnter Kalilauge, wobei sich verschiedene Kohlenwassertoffe abscheiden, fällt aus der Lösung das Gelöste durch verdünnte Schwefel-

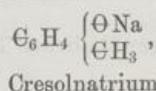
Darstellung.

säure und wiederholt diese Operationen so oft, bis sich das Product in Kalilauge klar und ohne Fluorescenz löst. Das so gereinigte Kresol unterwirft man der fractionirten Destillation.

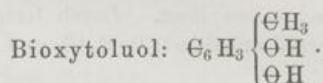
Auf synthetischem Wege gewinnt man das Cresol durch Schmelzen von Toluolsulfonsäure mit Aetzkali nach der Formelgleichung:



Von den Derivaten des Kresols sind:

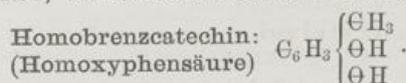


das mit dem Monochlortoluol wahrscheinlich identische Cresylchlorür und verschiedene unten zu erwähnende Nitroderivate dargestellt.



Bioxytoluole.

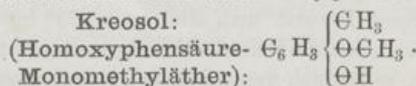
Als Bioxytoluole sind zunächst zwei Verbindungen aufzufassen, die als Homobrenzcatechin und als Orcin bezeichnet werden; isomer mit diesen beiden ist das bereits S. 453 erwähnte Guajacol, dessen Struktur aber eine wesentlich andere ist. Dasselbe ist, wie bereits oben gezeigt wurde, als der saure Methyläther des Bioxybenzols (Brenzcatechin) aufzufassen, während beim Homobrenzcatechin und beim Orcin das Methyl direct an den Benzolkern angelagert ist. Als wahrer Homologe des Brenzcatechins ist wohl das wenig gekannte Homobrenzcatechin zu betrachten, während das Orcin dem Resorcin wirklich homolog sein dürfte.



Homobrenzcatechin.

Dickliche, ölige, bei gelindem Erwärmen schon sich partiell verflüchtigende Flüssigkeit, welche bis nun nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es verhält sich im Uebrigen dem Brenzcatechin sehr ähnlich; seine Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag.

Man erhält das Homobrenzcatechin durch Behandlung des Kreosols: seines sauren Methyläthers, mit Jodwasserstoffsäure, oder mit Jod und Phosphor bei Gegenwart von Wasser. Dasselbe spaltet sich daher vollkommen analog dem sauren Methyläther des Brenzcatechins (Guajacol) in Homobrenzcatechin und Methyljodür.

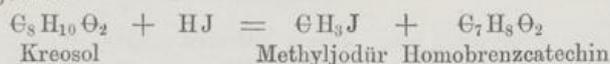


Kreosol.

Dem Guajacol sehr ähnlich, nur etwas weniger milde riechende, stark

lichtbrechende ölige Flüssigkeit von 1,0894 specif. Gewicht, bei 219° unzersetzt siedend. In Wasser wenig löslich, in Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen, reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Seine weingeistige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schön grasgrün.

Mit Jodwasserstoff behandelt, spaltet es sich in Homobrenzcatechin und Methyljodür:



Mit Kali verbindet es sich zu den schön krystallisirbaren Verbindungen: $\text{C}_8\text{H}_9\text{K}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_8\text{H}_9\text{K}\text{O}_2, \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es Tetrachlorkreoson: $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$. Auch eine Kreosolsulfonsäure: $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{S}\text{O}_3\text{H}$, ist dargestellt.

Das Kreosol ist ein Bestandtheil des Buchenholztheerkreosots, ausserdem aber auch neben Guajacol unter den Producten der Destillation des Guajacharzes nachgewiesen.

Kreosot. Es erscheint zweckmässig, hier Einiges über das Product **Kreosot** anzureihen, welches unter dem Namen **Kreosot** in den Handel kommt.

Es sind zunächst zwei Sorten desselben zu unterscheiden, das Steinkohlentheerkreosot und das Buchenholztheerkreosot. Ersteres ist aus Steinkohlentheeröl dargestellt, letzteres durch trockene Destillation des Holzes neben zahlreichen anderen Producten gewonnen. Die Bestandtheile des Steinkohlentheerkreosots sind wesentlich andere, wie jene des Holztheerkreosots. Das Steinkohlentheerkreosot ist meist unreines Phenol (Carbolsäure), mit Kresol und Kohlenwasserstoffen vermengt. Das Buchenholztheerkreosot enthält Kreosol und Guajacol in wechselnden Mengen. Zuweilen enthält es nur Guajacol, zuweilen nur Kreosol, gemengt in beiden Fällen mit einem, noch nicht sicher ermittelten Körper.

Das durch wiederholte Rectification gereinigte Buchenholztheerkreosot ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, öliges Liquidum von unangenehm, langhaftendem Rauchgeruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 203° und sein specifisches Gewicht ist 1,04. In Wasser ist es wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, sowie in ätherischen Oelen. Das Kreosot löst Jod und Schwefel in grosser Menge. Bringt man Kreosot auf die Haut, so zerstört es dieselbe, es wirkt überhaupt in hohem Grade giftig und ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, selbst in sehr kleiner Menge angewandt, die Fäulniss zu verhindern. Daher die conservirende Wirkung von Holzrauch und Holzessig. Albumin wird von Kreosot coagulirt.

Eigenschaften des Buchenholztheerkreosots.

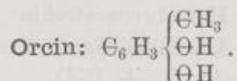
Man erhält das Kreosot durch ein sehr umständliches Verfahren bei der Destillation des Holztheers. Das dabei übergehende Gemenge ölförmiger Körper wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht und hierauf mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich das rohe Kreosot ölförmig abscheidet. Durch Destillation wird es gereinigt, indem man erst das für sich aufsammelt, was bei 203° C. übergeht.

Das Kreosot findet in der Medicin und als Conservierungsmittel für thierische Stoffe Anwendung.

Bei der Destillation des Holztheers werden neben Kreosot mehrere diesem ähnliche Körper gewonnen, darunter das **Kapnomor**: $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}$?

Erkennung
ächtens
Kreosots.

Wenn es sich darum handelt, ächtes Kreosot von Phenol zu unterscheiden, das, wie oben bereits bemerkt, unter dem Namen Kreosot vielfach in den Handel gebracht wird, so dienen folgende Reactionen: ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, getrocknet und dann durch das Kreosot gezogen, färbt sich blau mit Phenol, nicht aber mit ächtem Kreosot, — Phenol giebt mit Eisenchlorid eine violettblaue, mit Kreosot eine schmutziggrüne Färbung, — Phenol löst sich in verdünnter Essigsäure vollständig, ächtes Kreosot nur zum Theil, — Phenol giebt mit Salpetersäure Pikrinsäure, Kreosot nur Oxalsäure.



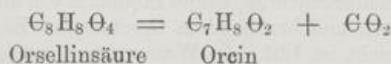
Orcin

Dieses Bioxytoluol tritt als Zersetzungsproduct der sogenannten Flechtensäuren, die wir weiter unten kennen lernen werden, sehr häufig neben anderen Spaltungsproducten auf, bildet sich aber ausserdem auch noch bei der Behandlung von Aloë mit schmelzendem Aetzkali.

ist ein für
die Färberei
wichtiges
Chromogen.

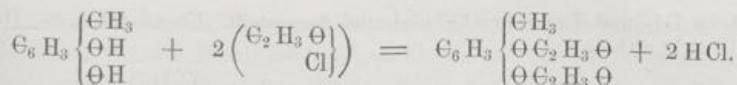
Das Orcin ist das für die Anwendung der Flechten als Färbematerial wichtigste Zersetzungsproduct derselben, da es ein sogenanntes Chromogen ist, welches an der Luft unter Mitwirkung von Ammoniak in sehr schöne Farbstoffe übergeht.

Seine Bildungsweisen sind sehr mannigfache. Am Leichtesten aber erhält man es rein, indem man die Farbflechten: Roccella- und Variolariaarten mit Kalkmilch digerirt, die colirte Lösung einige Stunden unter Zusatz von Kalkmilch kocht, sodann den Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausfällt, zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Weingeist behandelt, welcher das Orcin aufnimmt. Aus der weingeistigen, oder ätherischen Lösung wird es durch Abdampfen wieder krystallisirt erhalten. Beim Kochen der Farbflechten mit Kalk geht die Orsellinsäure, $C_8H_8O_4$, unter Abspaltung von Kohlensäure in Orcin über:



Das Orcin krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen sechsseitigen Prismen, welche bei 58° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und bei etwa 290° unzersetzt sublimiren. Auch schon bei niedrigerer Temperatur verflüchtigt es sich theilweise. Es schmeckt süß und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässerigen Lösungen werden durch basisch-essigsäures Blei gefällt, durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Auch Chlorkalk erzeugt eine tief violette, bald jedoch verschwindende Färbung. Am Lichte und an der Luft färbt es sich bald röthlich.

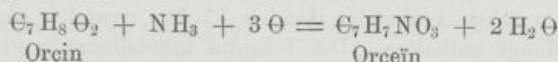
Mit trockenem Ammoniak giebt es eine krystallisirte Verbindung $C_7H_8O_2 + NH_3$. Mit den Chloriden der Säureradicale liefert es ätherartige Verbindungen, die denen des Phenols analog sind. So giebt es mit Acetylchlorür Essigsäure-Orcinäther nach der Formelgleichung:



Mit Chlor, Brom und Jod giebt es Substitutionsderivate.

Die wichtigste Veränderung aber, die es erleidet, ist die bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff erfolgende, wobei es in Orcein oder Flechtenroth übergeht.

Orcein: $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}\text{O}_3$. Dasselbe macht einen Hauptbestandtheil der Orcein Orseille des Handels aus. Es entsteht aus dem Orcin wahrscheinlich nach der Formelgleichung:

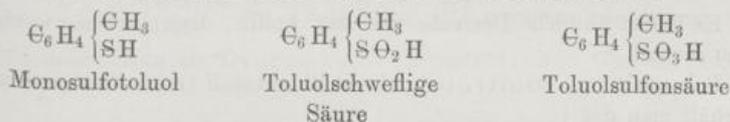


und stellt ein amorphes rothes Pulver dar, welches schwer löslich in Wasser ist, aber von Alkohol mit scharlachrother Farbe gelöst wird. Aus seinen Lösungen in Alkalien, die Purpurfarbe besitzen, wird es durch Essigsäure in rothen Flocken gefällt. Durch Behandlung mit Reductionsmitteln wird es entfärbt.

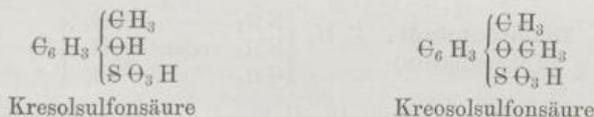
Seine alkalischen Lösungen bilden mit Metallsalzen schön rothe Lacke. Mit Chlorkalk färbt es sich blutroth.

Seine Constitution ist unbekannt.

Von den Sulfoderivaten des Toluols etc. erwähnen wir:

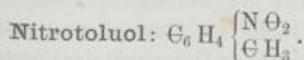


Sulfoderivate des Toluols.



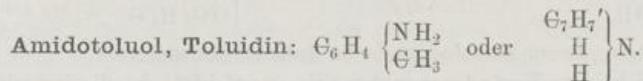
Sie stimmen in ihrem chemischen Verhalten mit den entsprechenden Benzol- und Phenolderivaten vollkommen überein.

Nitro- und Amidoderivate des Toluols.



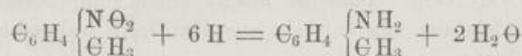
Behandelt man Toluol mit höchst concentrirter Salpetersäure, so löst Nitrotoluol es sich auf und beim Vermischen mit Wasser fällt Nitrotoluol als ein öliges schweres Liquidum heraus; durch fractionirte Destillation gereinigt, stellt es bei 54° schmelzende Krystalle dar, welche ebenso wie das Nitrobenzol bittermandelölähnlich riechen. Bei 238° siedet es und destillirt unzersetzt.

Auch Di- und Trinitrotoluol sind dargestellt. Ebenso Mono-, Di- und Trinitrokresol.



Amido-
toluol
(Toluidin).

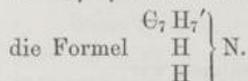
Diese dem Anilin homologe Base entsteht in völlig analoger Weise wie ersteres, nämlich durch Behandlung von Nitrotoluol mit Wasserstoff *in statu nascendi* nach der Formelgleichung:



Es ist im rohen Anilin des Handels häufig, zuweilen sogar in vorwiegender Menge enthalten. Das Toluidin krystallisirt in grossen farblosen Blättern, die bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Es riecht dem Anilin ähnlich, schmeckt brennend, ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und in Aceton.

Mit Säuren verbindet es sich zu leicht krystallisirbaren Salzen, welche sich den Anilinsalzen ähnlich verhalten.

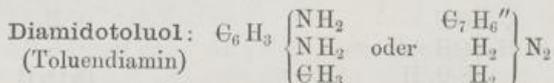
Das Amidotoluol oder Toluidin kann als die Monaminbase des Radicals C_7H_7' betrachtet werden und erhält von diesem Gesichtspunkte aus



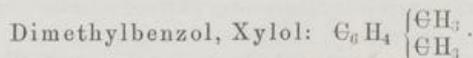
Es liefert ähnliche Derivate wie das Anilin, doch sind sie weniger genau studirt.

Behandelt man Dinitrotoluol mit Wasserstoff *in statu nascendi* so erhält man das

Diamido-
toluol.



in ganz analoger Weise, wie das Dinitrobenzol in Phenylendiamin übergeht. Auch Azo- und Diazoverbindungen des Toluols sind dargestellt.



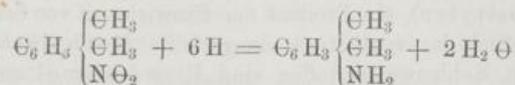
Dimethyl-
benzol
(Xylol).

Dieser Kohlenwasserstoff ist ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröles, findet sich aber auch im Erdöl von Burmah und entsteht bei der trockenen Destillation des Holzes, gewisser Harze und des Camphers.

Farblose ölige Flüssigkeit von 0,86 specif. Gew., bei 139° siedend und unzersetzt destillirend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Brennbar.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure liefert es Toluylsäure, mit Chromsäure dagegen oxydirt Terephtalsäure. Vergl. das Schema S. 468 u. s. w.

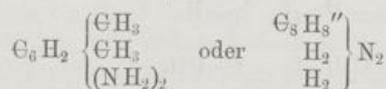
nach der Formelgleichung:



Das Xylidin ist eine farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Behandelt man Dinitroxylol mit reducirenden Agentien, so erhält man

Diamidoxylol oder Xylendiamin:



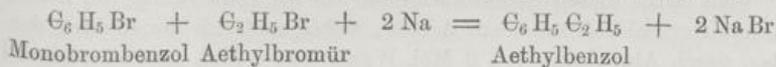
Diami-
doxylol.

feine weisse Nadeln.

Isomer mit dem Xylol ist das synthetisch dargestellte

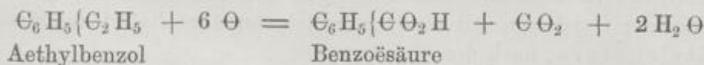
Aethylbenzol: $C_6H_5 \{ C_2H_5,$

dasselbe wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Monobrombenzol und Aethylbromür mit Natrium erhalten nach der Gleichung: Aethyl-
benzol.



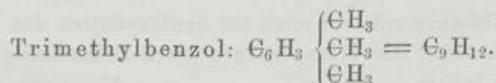
Das Aethylbenzol ist eine bei 134° siedende Flüssigkeit von 0,8664 specif. Gew., in den Löslichkeitsverhältnissen den übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffen gleichend.

Bei der Oxydation ebensowohl mit Salpetersäure wie mit Chromsäure liefert es nur Benzoësäure, indem ein Theil des Kohlenstoffs zu Kohlen-säure oxydirt wird:



In die Xylolreihe gehört jedenfalls auch das dem Chinon (vergl. S. 454) homologe

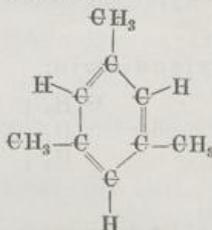
Phloron: $C_8H_8O_2$, ein in schön gelben, sehr flüchtigen, durchdrin- Phloron.
gend riechenden gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den bei 190° bis 220° übergehenden Antheil des Steinkohlentheeröls, sowie auf Buchenholztheerkreosot bildet. Seine zum Theil gekanteten Derivate entsprechen vollkommen denen der Chinons.



Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel C_9H_{12} kennt man meh- Trimethyl-
benzol.
rere, nämlich: Pseudocumol, aus Steinkohlentheer; Cumol, ein Product

der trocknen Destillation der Cuminsäure mit Baryt, Cumol aus Phoron; Mesitylol (Mesitylen), ein Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton, endlich das synthetisch dargestellte Methyläthylbenzol.

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Pseudocumol und Mesitylol als Trimethylbenzole anzusprechen, welche insofern nur isomer sind, als die Methylgruppen am Benzolkern sich in verschiedener relativer Lage befinden. Möglicher Weise hat das Mesitylol die nachstehend graphisch versinnlichte symmetrische Structur:

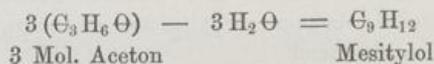


das Pseudocumol dagegen eine unsymmetrische. Am Genauesten als Trimethylbenzol erkannt ist

Mesitylol.

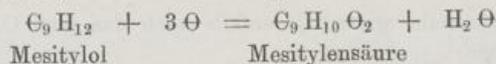
Mesitylol, Mesitylen: C_9H_{12} .

Man erhält diesen Kohlenwasserstoff bei der Einwirkung von mässig concentrirter Schwefelsäure auf Aceton, wobei man sich die Bildung derselben durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Aceton erfolgend denken kann:

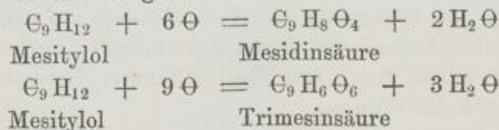


Wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, aber nicht benzolähnlichem Geruch, bei 163° siedend, in den Löslichkeitsverhältnissen den übrigen Kohlenwasserstoffen gleichend.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Mesitylol Mesitylensäure, nach der Gleichung:



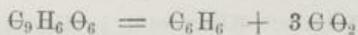
Bei der Oxydation durch Chromsäure Mesidin- und Trimesinsäure nach den Gleichungen:



Die Mesidinsäure entsteht auch bei der Oxydation des Mesitylols mit starker Salpetersäure, die Trimesinsäure durch Behandlung von Mesidinsäure mit Chromsäure.

Beim Erhitzen von Trimesinsäure mit überschüssigem Aetzkalk erhält man Benzol nach der Gleichung:

Liefert bei der Oxydation Mesitylensäure, Mesidinsäure und Trimesinsäure.



Trimesinsäure Benzol

Die Structur dieser drei Säuren ergibt sich aus dem Schema S. 468.

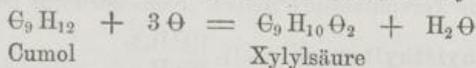
Von Derivaten des Mesitylols sind dargestellt: Nitro- und Dinitromesitylol, Amido- und Diamidomesitylol (Mesidin und Mesitylendiamin), Mono-, Di- und Tribrommesitylol, Mesitylolsulfonsäure und noch einige gemischte Substitutionsderivate. Oxyderivate sind vorläufig noch nicht bekannt.

Derivate
des Mesitylols.

Pseudocumol: C_9H_{12} . Dieser Kohlenwasserstoff ist in gewissen Steinkohlentheerölsorten, aber nicht in allen enthalten, und stellt eine bei 166° siedende ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar. Er gleicht im Uebrigen den vorhergehenden Kohlenwasserstoffen der Reihe.

Pseudo-
cumol.

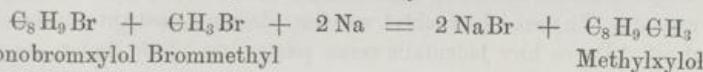
Bei der Behandlung mit Salpetersäure liefert er Xylylsäure:



Cumol

Xylylsäure

Man erhält einen, mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers identischen Kohlenwasserstoff, bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Monobromxylool und Methylbromür:



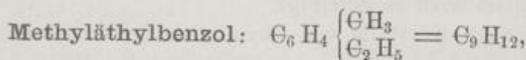
Monobromxylool Brommethyl

Methylxylool

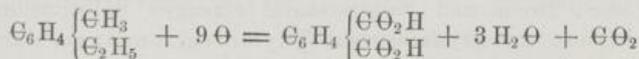
Da Xylool als Dimethylbenzol erkannt ist, so kann Methylxylool, d. h. Pseudocumol nur als eine Modification des Trimethylbenzols aufgefasst werden.

Cumol, Propylbenzol: $C_6H_5(C_3H_7 = C_9H_{12})$. Dieser Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von Cuminsäure mit Aetzbaryt, und bei der Destillation von Phoron mit Phosphorsäureanhydrid. Es siedet bei 152° und giebt bei der Oxydation Benzoësäure. Dies macht es wahrscheinlich, dass es als Propylbenzol aufzufassen ist. Die Derivate des Cumols und Pseudocumols sind noch wenig genau studirt.

Cumol.



ist auf synthetischem Wege aus Monobromtoluol und Aethylbromür mit Natrium erhalten und stellt eine bei 159° siedende Flüssigkeit dar, welche bei der Oxydation Terephtalsäure liefert.

Methyl-
äthylbenzol.Cymol: $C_{10}H_{14}$.

Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{14}$ sind ebenfalls mehrere bekannt. Nämlich:

α -Cymol.

1) Cymol aus Römisch-Kümmelöl, in diesem Oele neben dem Aldehyd der Cuminsäure enthalten. Um es von letzterem, dem Cuminol, zu trennen, wird das Römisch-Kümmelöl über schmelzendes Aetzkali destillirt, oder mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Farbloses, aromatisch riechendes Oel von 0,86 specif. Gew. und 175° Siedpunkt. Es wird auch als Alpha-Cymol bezeichnet.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. Es enthält demnach jedenfalls zwei Seitenketten und ist vielleicht Methyl-Propyl-Benzol: $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{cases}$.

 β -Cymol.

2) Cymol aus Campher, durch Destillation desselben mit Chlorzink dargestellt, ist eine bei 178° siedende ölige Flüssigkeit, welche bei der Oxydation keine Terephtalsäure liefert. Seine Structur ist unermittelt.

3) Dimethyläthylbenzol: $C_6H_3 \begin{cases} (C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{cases}$,

wurde auf synthetischem Wege nach der bekannten Methode aus Monobromxytol und Äethylbromür dargestellt. Siedet bei 183°.

Seiner Zusammensetzung nach kann als Monoxycymol oder Cymylphenol das Thymol betrachtet werden, dessen Constitution aber unbekannt ist. Da es hier jedenfalls seine passendste Stelle findet, so reihen wir es hier an:

Thymol: $C_{10}H_{16}(\Theta H)$.

Thymol.

Diese Verbindung ist das Stearopten des Thymianöls und findet sich ausserdem im Monardaöl (*Monarda punctata*) und im Oele von *Ptychotis ajowan*. Es ist in diesen Oelen von Thymenthymol, $C_{10}H_{16}$, Cymol und anderen Kohlenwasserstoffen begleitet.

Man erhält es aus dem Thymianöl, indem man selbes mit Natronlauge schüttelt, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure übersättigt, wobei sich das Thymol abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt.

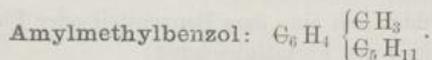
Weisse, tafelförmige Krystalle von thymianähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, bei + 44° schmelzend und bei 230° siedend; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bringt man Thymol mit Natrium zusammen, so entsteht unter Wasserstoffentwicklung Natriumthymolat, $C_{10}H_{15}(\Theta Na)$.

Thymon.

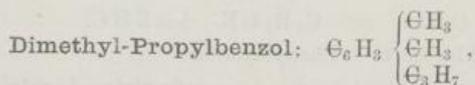
Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsderivate, Schwefelsäure eine krystallisirbare Thymolsulfonsäure, durch Braunstein und Schwefelsäure wird es in das dem Chinon und Phloron wahrcheinlich homologe Thymon (Thymoil), $C_{12}H_{16}\Theta_2$, verwandelt.

Weitere bis jetzt nur synthetisch dargestellte, oder wenig studirte Kohlenwasserstoffe sind:

Amylbenzol: $C_6H_5(C_5H_{11})$.

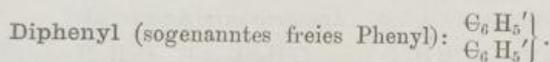


Amylbenzol
und Amyl-
methyl-
benzol.

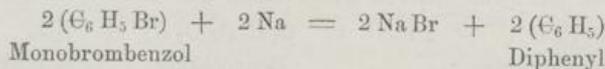


durch Behandlung von Campher mit schmelzendem Chlorzink erhalten (Lamol).

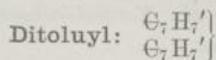
Der Wasserstoff des Benzols kann nicht nur durch Alkoholradicale der Form C_nH_{2n+1} substituirt werden, sondern auch durch Benzolreste selbst und durch andere Radicale. Verbindungen der Art sind:



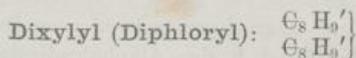
Man erhält das Diphenyl, wenn man Monobrombenzol mit Natrium Diphenyl behandelt:



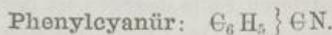
Grosse, farblose, durchsichtige, prachtvoll glänzende Krystallblätter. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Krystalle schmelzen bei 70,5° und sieden bei 245° C.



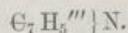
wird auf analoge Weise, wie das Diphenyl, durch Behandlung von Monobromtoluol mit Natrium erhalten und ist ein, auch in niederer Temperatur nicht erstarrendes öliges Liquidum von 0,994 specif. Gew. und 272° Siedpunkt.



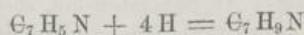
erhält man aus Monobromxylyl und Natrium als ein farbloses, stark lichtbrechendes bei 295° siedendes Liquidum.



Farbloses, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Liquidum, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Kalilauge wird es in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt und erscheint auch durch seine Darstellung: trockene Destillation des benzoësauren Ammoniums als Nitril der Benzoësäure, Benzonitril

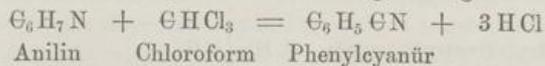


Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in eine dem Toluidin (Amidotoluol) isomere Base über:



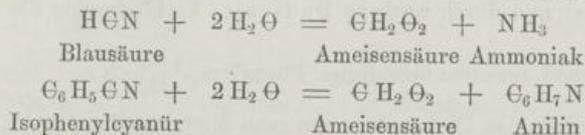
Iso-Phenylecyanür. Behandelt man Anilin mit Chloroform und

alkoholischer Kalilauge, so bildet sich eine dem Benzocyanür oder Phenylcyanür isomere Verbindung nach der Formelgleichung:

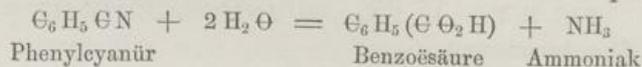


welche eine im durchfallenden Lichte grüne, im reflectirten Lichte blaue Flüssigkeit darstellt, von stark aromatischem, etwas an Blausäure erinnerndem Geruch. Siedet bei 167° unter partieller Zersetzung.

Durch Säuren spaltet es sich in Ameisensäure und Anilin, ähnlich wie sich die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak spaltet:



während sich das Benzocyanür in Benzoesäure und Ammoniak spaltet:



Das Isophenylcyanür gehört demnach zu den sogenannten Formonitrilen, vgl. Seite 420.

2) *Derivate der Homologen des Benzols, welche aus Veränderungen der Seitenketten hervorgehen.*

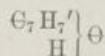
Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

I. Aromatische Alkohole.

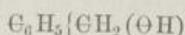
Aroma-
tische Alko-
hole.

Wenn in den Homologen des Benzols ein Atom Wasserstoff gegen Chlor oder Brom ausgetauscht wird, so kann dieses entweder im Benzolrest selbst, oder aber in den Seitenketten, d. h. den Alkoholradicalen geschehen. Im ersteren Falle ist das Chlor inniger gebunden, des doppelten Austausches nicht fähig und wir haben die Chlorüre der Homologen des Benzols im eigentlichen Sinne. Im letzteren Falle dagegen ist der Charakter des Substitutionsderivates ein anderer. Das Chlor lässt sich ohne Schwierigkeit gegen OH (Hydroxyl) u. s. w. austauschen und die Verbindung verhält sich wie das Chlorür eines einatomigen Alkoholradicals, welches den Benzolrest in die Derivate mit einführt. Wird das Chlor darin durch OH ersetzt, so haben wir einen wahren einatomigen Alkohol, der Wasserstoff seiner Hydroxylgruppe verhält sich genau so wie jener der Alkohole der Fettkörper und werden 2 At. Wasserstoff seiner Seitenkette, an welcher sich das Hydroxyl befindet, unter oxydirender Einwirkung herausgenommen, so entsteht ein Aldehyd und tritt nun für die 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff ein, so hat man die dem Alkohol zugehörige Säure (vgl. S. 82). Diese Alkohole werden als aromatische Alkohole bezeichnet.

Benzylalkohol.

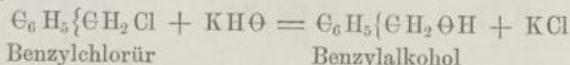


Typenformel.



Structurformel.

Wenn Chlor auf dampfförmiges Toluol (Methylbenzol) einwirkt, so entsteht das Benzylchlorür, $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{CH}_2\text{Cl}$, und behandelt man letzteres mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht unter Austritt des Chlors als Chlorkalium und Vertretung desselben durch ΘH Benzylalkohol nach der Gleichung:

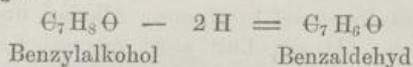


Benzylchlorür

Benzylalkohol

Oelige, farblose Flüssigkeit, bei 206°C . siedend, von schwachem angenehmen Geruch und 1,063 specif. Gew. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Durch Oxydationsmittel wird der Benzylalkohol in Benzoylhydrür oder Bittermandelöl (sein Aldehyd) und in Benzoësäure (seine eigenthümliche Säure) übergeführt:



Benzylalkohol

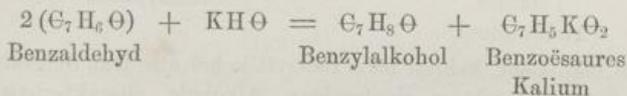
Benzaldehyd



Benzaldehyd

Benzoësäure

Man erhält den Benzylalkohol auch, indem man Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung behandelt, wobei gleichzeitig benzoësaures Kali gebildet wird:

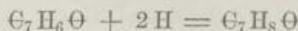


Benzaldehyd

Benzylalkohol

Benzoësaures Kalium

Ferner durch directe Einwirkung von Wasserstoff auf Benzaldehyd:



Von dem Benzylalkohol deriviren nachstehende Verbindungen:

Benzyläther: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7' \\ \text{C}_7\text{H}_7' \end{array} \right\} \Theta$. Zwischen 300° und 315°C . siedende ölige

Flüssigkeit, durch Einwirkung von geschmolzener Borsäure auf Benzylalkohol darstellbar.

Von den zusammengesetzten Aetherarten des Benzylalkohols sind zu erwähnen:

Essigsäure-Benzyläther: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7' \\ \text{C}_2\text{H}_3\Theta' \end{array} \right\} \Theta$ ölige Flüssigkeit

Benzoësäure-Benzyläther: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7' \\ \text{C}_7\text{H}_5\Theta' \end{array} \right\} \Theta$ farblose Nadeln.

Benzylchlorür: $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, bei 175° siedende Flüssigkeit von 1,117 specif. Gew. Giebt mit Kalihydrat Benzylalkohol und Chlorwasserstoff, mit Cyankalium:

Benzylalkohol.

Geht durch Oxydation in Benzaldehyd und Benzoësäure über.

Benzaldehyd lässt sich in Benzylalkohol zurückverwandeln

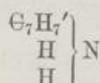
Derivate des Benzylalkohols.

Benzylecyanür, welches sich durch Behandlung mit Alkalien in Alphetoluylsäure und Ammoniak spaltet. Auch ein

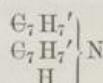
Benzylbromür: C_7H_7Br , ist dargestellt. Ferner

Benzylsulfhydrat oder **Benzylmercaptan**: $C_7H_7 \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ oder $C_6H_5 \cdot$

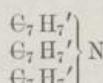
CH_2SH , **Benzylsulfid**: $C_7H_7' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ und die Aminbasen:



Benzylamin



Dibenzylamin



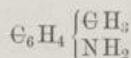
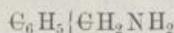
Tribenzylamin

Sie entstehen alle bei der Einwirkung von weingeistigem Ammoniak auf Chlorbenzyl unter starkem Drucke bei 100° .

Benzylamin.

Benzylamin ist isomer mit Toluidin, so wie Benzylalkohol isomer mit Kresol ist.

Es ist ein wasserhelles, schwach und eigenthümlich riechendes Liquidum von 0,99 specif. Gew. und in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. An der Luft zieht es rasch Kohlensäure an und verwandelt sich in krystallinisches, kohlen saures Benzylamin. Die verschiedenen Structur des Toluidins und Benzylamins erläutern nachstehende Formeln:

Toluidin
(Amidotoluol)

Benzylamin

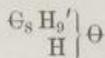
Wie man sieht, kehren beim Benzylalkohol alle jene Derivate wieder, welche für die ächten einatomigen Alkohole charakteristisch sind: Aether, zusammengesetzte Aether, Haloidäther, Sulfhydrate, Sulfide, Aminbasen, Aldehyd und Säure.

Behandelt man Benzylchlorür mit Natrium, so erhält man:

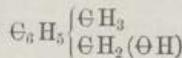
Dibenzyl.

Dibenzyl: $C_7H_7' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ in farblosen, bei 52° schmelzenden und bei 284° siedenden Krystallen.

Tolylalkohol.



Typenformel.



Structurformel.

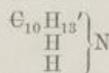
Tolyl-
alkohol.

Weisse bei 58° bis 59° schmelzende und bei 217° siedende nadel- förmige Krystalle, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verdünnte Salpetersäure verwandelt ihn

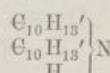
Derivate
des Cumin-
alkohols.

Man erhält ihn ferner bei der Behandlung von Cuminol mit Wasserstoff *in statu nascendi*. Salzsäure führt ihn in

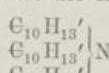
Cymylchlorür: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CH_2Cl \end{Bmatrix}$ über und dieses giebt mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre behandelt die Aminbasen:



Cymylamin



Dicymylamin

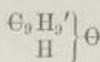


Tricymylamin

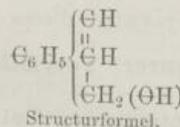
Zu den aromatischen Alkoholen zählt ferner der nicht in obige Reihe gehörende, wasserstoffärmere

Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol.



Typenformel.

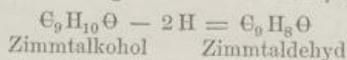


Structurformel.

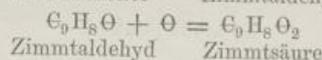
Zimmt-
alkohol.

Farblose, seidenglänzende, angenehm aromatisch nach Hyacinthen riechende Nadeln, bei 33° C. schmelzend, bei 250° C. sich unzersetzt 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:



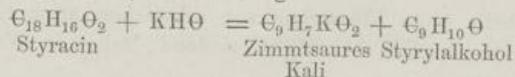
Zimmtalkohol Zimmtaldehyd



Zimmtaldehyd Zimmtsäure

Salpetersäure verwandelt ihn in Zimmtsäure und Bittermandelöl, Schwefelsäure giebt, wie es scheint, Zimmtäther.

Man erhält den Zimmtalkohol durch Behandlung des Styracins (zimmtsäuren Styryläthers) mit Kalilauge:



Styrcin

Zimmtsäures Styrylalkohol

Kali

II. Aromatische Säuren.

Allgemeine
Betrach-
tungen.

Die Zahl der aromatischen, d. h. der von den Homologen des Benzols ableitbaren und einen Benzolrest enthaltenden organischen Säuren ist eine überraschend grosse und mehrt sich noch beinahe mit jedem Tage, sei es, dass Säuren als aromatische erkannt werden, sei es, dass neue aufgefunden, oder aus synthetisch dargestellten Kohlenwasserstoffen durch die Einwirkung oxydirender Agentien, oder von vorne herein auf synthetischem Wege gewonnen werden. Alle deriviren aus Veränderungen der

Seitenketten oder verlängerter Seitenketten des Benzols; je grösser demnach die Zahl dieser Seitenketten ist, desto mehr Säuren können aus ihnen hervorgehen. Da ferner die relative Stellung der Seitenketten zum Benzolkern, wie wir bereits wiederholt gezeigt haben, zahlreiche Isomerien veranlasst, so wird sich diese Erscheinung auch bei den aromatischen Säuren wiederholen müssen. In der That sind auf keinem Gebiete der organischen Chemie so zahlreiche Isomeriefälle nachgewiesen, wie auf jenem der aromatischen Säuren und die Isomerien, welche die Theorie voraussagt, sind noch viel zahlreicher.

Die Abstammung der aromatischen Säuren ist eine sehr mannigfache. Viele davon lassen sich direct aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydationsmittel darstellen, wobei sich verdünnte Salpetersäure und Chromsäure besonders wirksam erwiesen haben, andere werden durch Synthese, wieder andere durch Oxydation der aromatischen Alkohole, oder gewisser ätherischer Oele (ihrer natürlich vorkommenden Aldehyde), manche derselben endlich durch Behandlung gewisser natürlich vorkommenden Harze mit schmelzendem Kalihydrat und auf andere Weise aus Glucosiden, Flechten u. s. w. gewonnen. Viele finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in Harzen und Balsamen, einzelne, wie die Hippursäure, im Thierorganismus, theils in der Form von Salzen, zusammengesetzten Aetherarten, Amidoderivaten etc. Wie bei den Säuren überhaupt, unterscheiden wir auch bei den aromatischen Säuren:

Abstammung, Vorkommen und

Eintheilung der aromatischen Säuren.

I. Einatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe nur einmal, und ausser dem dieser zugehörigen Hydroxyl (ΘH) kein weiteres.

II. Zweiatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch ein an den Benzolrest gelagertes Hydroxyl.

III. Dreiatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch zwei Hydroxyle.

IV. Vieratomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch drei Hydroxyle.

V. Fünfatomige Monocarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe einmal, ausserdem aber noch vier Hydroxyle.

VI. Zweiatomige Dicarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe zweimal, ausserdem aber kein weiteres Hydroxyl.

VII. Dreiatomige Dicarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe zweimal, daneben aber noch ein Hydroxyl.

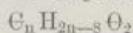
VIII. Dreiatomige Tricarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe dreimal, aber kein weiteres Hydroxyl.

Wir geben in Nachstehendem eine schematische Uebersicht der genauer gekannten aromatischen Säuren und werden nur diejenigen, welche ein

allgemeines, sei es theoretisches, sei es praktisches Interesse beanspruchen können, näher beschreiben.

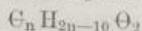
I. Einatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_7 H_6 O_2$ = Benzoësäure,
 $C_8 H_8 O_2$ = Toluylsäure, Alphenolylsäure,
 $C_9 H_{10} O_2$ = Homotoluylsäure, Xylylsäure, Alphaxylylsäure, Mesitylensäure, Aethylbenzoësäure (Isoxylylsäure),
 $C_{10} H_{12} O_2$ = Cuminsäure,
 $C_{11} H_{14} O_2$ = Homocuminsäure.

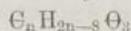
Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_9 H_8 O_2$ = Zimmtsäure, Atropasäure, Isatropasäure.

II. Zweiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_7 H_6 O_3$ = Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure,
 $C_8 H_8 O_3$ = Kresotinsäure, Mandelsäure,
 $C_9 H_{10} O_3$ = Phloretinsäure, Melilotsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Xyletinsäure, Hydroparacumarsäure,
 $C_{10} H_{12} O_3$ = Oxycuminsäure,
 $C_{11} H_{14} O_3$ = Thymotinsäure.

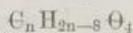
Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_9 H_8 O_3$ = Cumarsäure, Paracumarsäure, Phenylxyacrylsäure.

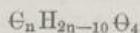
III. Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_8 H_8 O_4$ = Hydrophthalsäure, Hydroterephthalsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

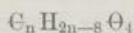


- $C_8 H_6 O_4$ = Phtalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure,
 $C_9 H_8 O_4$ = Insolinsäure, Mesidinsäure, Uvitinsäure, Isuvitinsäure.

Schematische Uebersicht der aromatischen Säuren.

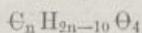
IV. Dreiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:


 $C_7 H_6 O_4$ = Oxysalicylsäure, Protocatechusäure, Hypogallussäure.

 $C_9 H_{10} O_4$ = Umbellsäure, Hydrokaffeesäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:

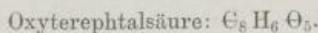

 $C_9 H_8 O_4$ = Kaffeesäure.

 $C_{10} H_{10} O_4$ = Ferulasäure.

 $C_{11} H_{12} O_4$ = Eugetinsäure.

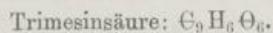
V. Dreiatomige Dicarbonsäuren.

Als dreiatomige, aromatische Dicarbonsäure kann eine einzige mit Sicherheit angesprochen werden, die



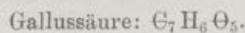
VI. Dreiatomige Tricarbonsäuren

sind vorläufig ebenfalls nur durch eine Säure repräsentirt, die



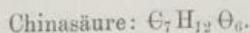
VII. Vieratomige Monocarbonsäuren

sind vertreten in der aromatischen Reihe durch

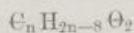


VIII. Fünfatomige Monocarbonsäuren

durch die



Einatomige Monocarbonsäuren.



Benzoësäurereihe.

Von diesen Säuren erscheint das erste Glied, die Benzoësäure, nur einmal vertreten, während von dem zweiten: $C_8 H_8 O_2$ bereits zwei Isomeren bekannt sind, die Anzahl der isomeren Säuren von der Formel $C_9 H_{10} O_2$

Benzoësäurereihe.

ist noch bedeutend grösser; es sind bis jetzt nicht weniger wie fünf Säuren von dieser Formel bekannt.

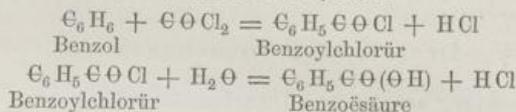
Allgemeine
Charaktere.

Die Säuren der Benzoësäurereihe sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisirbar, im Allgemeinen leicht schmelzbar und lassen sich unzerstört destilliren. In kaltem Wasser sind sie äusserst wenig löslich, aus ihren Lösungen im kochenden Wasser fallen sie meist beim Erkalten heraus. In Alkohol und Aether lösen sie sich sehr leicht.

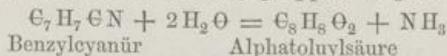
Vorkommen
und synthetische
Bildungs-
weisen.

Einige dieser Säuren finden sich fertig gebildet in gewissen Harzen und Balsamen, andere werden aus ihren natürlich vorkommenden Aldehyden gewonnen, man erhält sie aber auch mehrfach durch Synthese. Die wichtigsten synthetischen Bildungsweisen sind nachstehende:

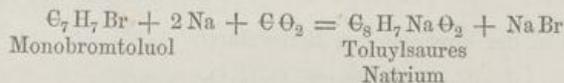
1) Einwirkung von Carbonylchlorür auf die Kohlenwasserstoffe, wobei das Chlorür des Säureradicals entsteht, welches bei nachheriger Behandlung mit Wasser die Säure liefert, z. B.:



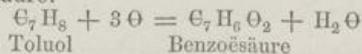
2) Behandlung der Cyanüre der Kohlenwasserstoffe mit Alkalien, wobei die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, z. B.:



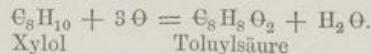
3) Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe, z. B. wobei Brom durch die Gruppe $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O}$ substituirt und das Natriumsalz der betreffenden Säure erhalten wird, z. B.:



4) Durch Oxydation der aromatischen Alkohole und ihrer Aldehyde werden ebenfalls einige Säuren der Benzoësäurereihe erzeugt. Vorzugsweise ist aber die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst und zwar durch verdünnte Salpetersäure und durch Chromsäure ein sehr allgemeiner Weg zur Bildung der Säuren. So liefert z. B. Toluol Benzoësäure:

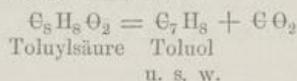
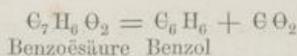


Xylol Toluylsäure:

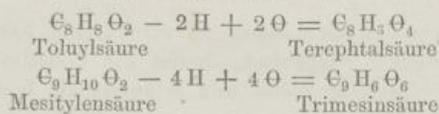


Wichtigere
Umsetzungen
und Verwand-
lungen.

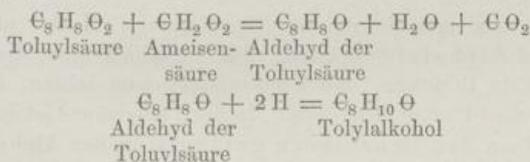
Von ihren Umsetzungen und Verwandlungen sind nachstehende besonders charakteristisch. Unterwirft man die Säuren mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation, so zerfallen sie in einen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:



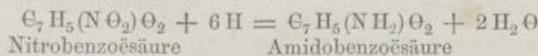
Durch gemässigte Oxydation verwandeln sich die Säuren der Benzoësäure in sauerstoffreichere mehratomige Dicarbonsäuren. So liefert die Toluylsäure Terephtalsäure, die Mesitylsäure Trimesinsäure:



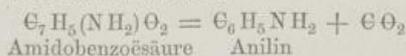
Von einigen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Kalksalze mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwirft, wobei zunächst ihre Aldehyde gebildet werden. Diese aber gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi*, oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht in die betreffenden Alkohole über:



Die Säuren der Benzoësäurereihe liefern mit Chlor, Brom und Jod, sowie mit Nitroyl ausserordentlich zahlreiche Substitutionsderivate mit zahlreichen Isomeriefällen. Ihre Nitrosäuren gehen durch reduci- rende Agentien in Amidosäuren über:



und diese zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und in ein Amidoderivat eines aromatischen Kohlenwasserstoffs:

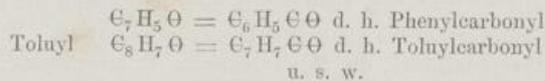


Eine eigenthümliche Beziehung haben die Säuren der Benzoësäure-Verhalten im thierischen Organismus. Gruppe zum thierischen Organismus. Benzoësäure, Toluylsäure und Cuminsäure nämlich, dem Organismus einverleibt, nehmen darin eine stickstoffhaltige Atomgruppe auf und verwandeln sich in stickstoffhaltige Säuren von dem Charakter der Amidosäuren, oder der Aminsäuren.

Was die Constitution der aromatischen Säuren unserer Reihe anbe- Constitution der aromatischen einatomigen Monocarbonsäuren. langt, so ist vor Allem zu bemerken, dass die aus den empirischen Formeln derselben sich ergebende Homologie nicht für alle Säuren eine wahre ist. Wirklich homolog sind Benzoësäure und Toluylsäure, mit diesen beiden Säuren nicht, aber wieder unter sich homolog wahrscheinlich Alphatoluylsäure, Homotoluylsäure und Homocuminsäure.

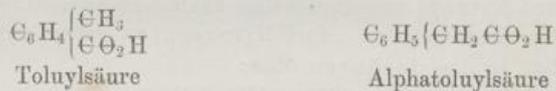
So wie wir die Radicale der fetten Säuren weiter auflösen können in ein Alkoholradical und in Carbonyl, so können wir auch die Radicale der aromatischen Säuren als mit Carbonyl: $\text{C}\Theta$ gepaarte Kohlenwasserstoffe betrachten.

So wäre Benzoyl: das Radical der Benzoesäure,



Die Theorie der chemischen Structur, bei allen aromatischen Substanzen vom Benzol ausgehend, deutet die Constitution dieser Säuren in sehr befriedigender Weise und erläutert die hier so zahlreichen Isomerien. In allen Säuren dieser Gruppe ist ein Benzolrest und eine Carboxylgruppe $\text{C}\Theta_2\text{H}$ enthalten. Daneben aber noch Seitenketten oder keine. Die Carboxylgruppe ist bei ihnen ferner entweder an den Benzolrest selbst angelagert, oder aber sie befindet sich an einer Seitenkette. Daraus, so wie aus der verschiedenen relativen Stellung der Seitenketten zum Benzolkern und zur Carboxylgruppe ergeben sich zahlreiche Isomeriefälle.

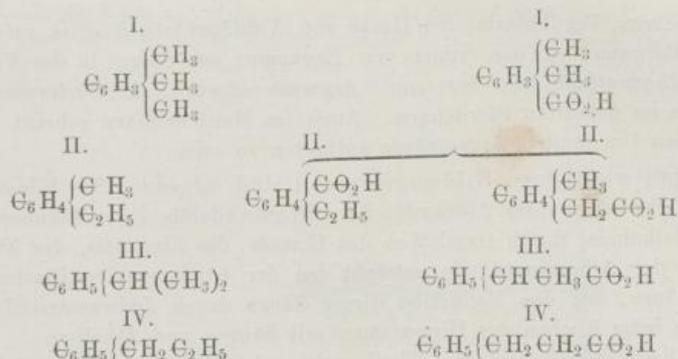
So kennt man zwei Säuren von der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\Theta_2$, nämlich Toluylsäure und Alphetoluylsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren ist, wie alle ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen lehren, in der Verschiedenheit ihrer Structur begründet. In der Toluylsäure ist die Carboxylgruppe direct an den Benzolkern gelagert, in der Alphetoluylsäure dagegen befindet sich die Carboxylgruppe an einer verlängerten Seitenkette, wie nachstehende Structurformeln erläutern:



Die Toluylsäure entspricht dem Xylol, die Alphetoluylsäure dem Aethylbenzol:



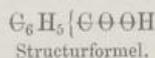
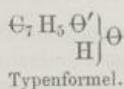
Säuren von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\Theta_2$ erscheinen nicht weniger wie mindestens fünf theoretisch möglich, wie sich aus der Gegenüberstellung der Kohlenwasserstoffe und der daraus möglicher Weise derivirenden Säuren ergibt.



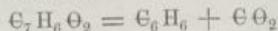
In der That sind, wie sich aus der Zusammenstellung S. 488 ergibt, fünf isomere Säuren von der Formel $C_9H_{10}\Theta_2$ bekannt.

Von allen aromatischen Säuren der Reihe ist die Benzoëssäure die am Genauesten studirt und hat das Studium ihrer, ausserordentlich zahlreichen Derivate, die theoretischen Anschauungen über die Constitution organischer Verbindungen wesentlich geläutert. Aus den Derivaten der Benzoëssäure wurde die Radicaltheorie und namentlich die Theorie der sauerstoffhaltigen Radicale zuerst consequent entwickelt.

Benzoëssäure.



Farblose, dünne, perlmutterglänzende Blättchen und Nadeln, von schwach aromatischem Geruch und schwach saurem stechenden Geschmack. Die Benzoëssäure schmilzt bei 121° und siedet bei 249° , wobei sie in sehr schönen irisirenden Nadeln sublimirt. In offenen Gefässen verflüchtigt sie sich aber schon bei 100° in nicht unerheblicher Menge. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht auf. Ihre Lösungen reagiren sauer. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt. Ihre Dämpfe greifen die Schleimhaut an und reizen zu Husten und Thränen. An der Luft erhitzt, brennt sie mit leuchtender Flamme. Leitet man ihren Dampf durch ein glühendes Rohr, so zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure:



Innerlich genommen, verwandelt sich die Benzoëssäure in Hippursäure, eine stickstoffhaltige, im Harn der Pflanzenfresser normal vorkommende Säure (s. w. u.).

Vorkommen. Die Benzoëssäure ist in vielen Harzen und mehreren ätherischen Oelen enthalten, so im Benzoëharz (daher der Name), Drachen-

Eigenschaffen.

Vorkommen.

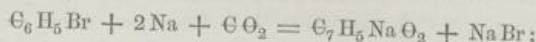
blut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoran-, Bergamottöl, den Samen von *Econymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthozanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum* und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure enthalten zu sein.

Bildungsweisen.

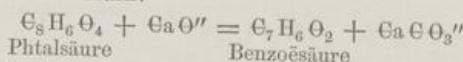
Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzylalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, bei der Reduction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

Theoretisch und zum Theil auch praktisch interessant sind ferner nachstehende Bildungsweisen:

Man erhält sie synthetisch aus Benzol und Chlorkohlenoxyd (vgl. S. 490); durch Behandlung von Monobrombenzol mit Natrium und Kohlensäure:

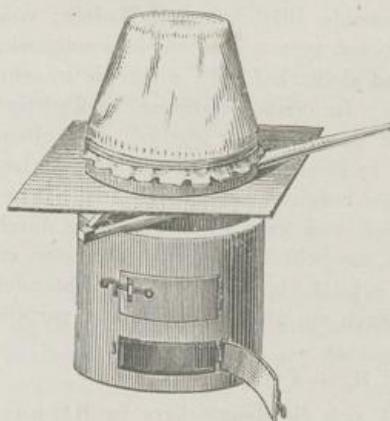


durch Oxydation des Toluols mit verdünnter Salpetersäure; aus Anilin durch Destillation desselben mit Oxalsäure, wobei zunächst und neben anderen Producten Benzonitril gebildet wird, endlich durch Erhitzen von Phtalsäure mit Kalk:



Darstellung. Man stellt die Benzoësäure hauptsächlich aus Benzoëharz und aus gefaultem Pferdeharn dar. Aus Ersterem durch Sublimation, indem man das gepulverte Harz der Sublimation unterwirft. Einen zu derartigen Sublimationen passenden Apparat versinnlicht Fig. 14.

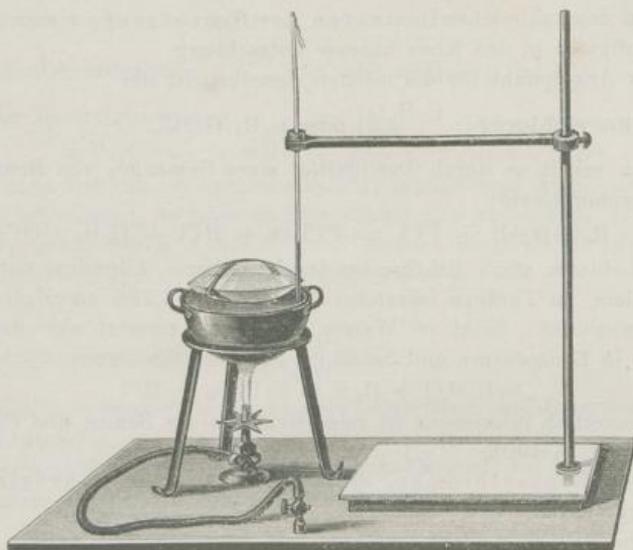
Fig. 14.



Die sublimirende Benzoësäure sammelt sich in dem Papierhute Fig. 14, das Benzoëharz selbst befindet sich in dem flachen mit einer Handhabe versehenen und mit Papier überbundenen Grapen, der vorsichtig erhitzt wird. Zu Sublimationen der Benzoësäure im kleineren Maasstabe und zu Sublimationen organischer Körper überhaupt dient auch der Apparat Fig. 15. Der Apparat besteht aus zwei gleich grossen, gut auf einander schliessenden Uhrgläsern, von denen das untere flacher, das obere mehr gewölbt ist; beide werden durch eine federnde Klammer zusammengehalten. Soll der Apparat in Anwendung 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-

Fig. 15.



diaphragma, welches gleichsam als Filter wirkt und setzt sich an der oberen Innenwandung des oberen Uhrglases in meist prachtvollen Krystallen ab.

Auf nassem Wege erhält man die Benzoësäure aus dem Benzoëharz, indem man selbes mit Kalkmilch auskocht und aus der filtrirten und abgedampften Lösung des benzoësauren Kalks die Benzoësäure durch Salzsäure ausscheidet und durch Sublimation reinigt. In ganz ähnlicher Weise erhält man sie aus gefaultem Pferdeharn. In der Pharmacie findet sie unter der Bezeichnung *Acidum benzoicum*, *Flores Benzoës* als Heilmittel, in der Industrie bei der Seidenfärberei als Beizmittel ausgedehnte Anwendung.

Benzoësaure Salze. Dieselben sind meist in Wasser und Alkohol löslich. Aus ihren Lösungen wird die Benzoësäure durch Mineralsäuren gefällt. Bei der trockenen Destillation liefern sie Benzol und Benzoëphenon.

Benzoësaures Kupfer: $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{Cu}'' \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \end{matrix} \right\} \text{O}_2$, ist ein blaues in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäure, Benzol, Phenol, Phenyläther, Benzoësäure-Phenyläther und bei nicht zu starkem Erhitzen salicylsaures Kupfer.

Benzoësaures Silber: $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{Ag} \end{matrix} \right\} \text{O}$, ist ein weisser käsiger Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung sich in glänzenden Blättchen ausscheidet.

Benzoësaure Salze.

Benzoësaures Kupfer.

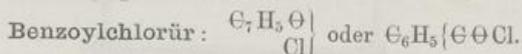
Benzoësaures Silber.

Aether der Benzoëssäure.

Auch mehrere Aether der Benzoëssäure, wie benzoësaures Methyl, Aethyl, Amyl und Phenyl sind dargestellt. Erstere sind aromatisch riechende Liquida, letzteres (Benzophenid) stellt farblose leicht schmelzbare, beim Erwärmen nach Geranium und Rosen riechende Prismen dar.

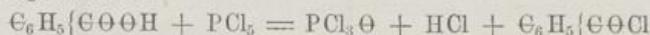
Von den zahlreichen Derivaten der Benzoëssäure ziehen wir nur die wichtigsten in den Kreis unserer Betrachtung.

Der Angelpunkt für die meisten derselben ist das

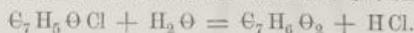


Benzoylchlorür.

Man erhält es durch Destillation eines Gemenges von Benzoëssäure und Phosphorchlorid:



als ein farbloses, stark lichtbrechendes, brennbares, Liquidum von durchdringendem, zu Thränen reizenden Geruch, von 1,196 specif. Gew. und 196° Siedepunkt. Sinkt in Wasser unter und zersetzt sich damit allmählich in Benzoëssäure und Salzsäure nach der Gleichung:

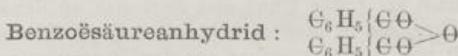


Theoretisch interessant ist seine Synthese aus Benzol und Carbonylchlorür (vgl. S. 490).

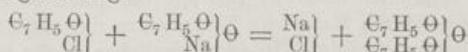
Auch Benzoylbromür, -jodür und -fluorür sind dargestellt.

Auch Benzoylbromür, Benzoyljodür und Benzoylfluorür sind dargestellt.

Behandelt man Benzoylchlorür mit benzoësaurem Natron, so erhält man



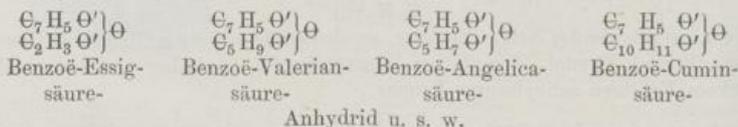
nach der Formelgleichung:



Benzoëssäureanhydrid.

Farblose rhombische, bei 42° C. schmelzende Prismen, die sich bei 310° C. unzersetzt verflüchtigen. Riecht eigenthümlich, von Benzoëssäure verschieden, schmilzt in kochendem Wasser und geht darin sehr langsam in Benzoëssäurehydrat über. In Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen reagiren nicht sauer. Mit Salzsäure setzt sich das Benzoëssäureanhydrid in Benzoëssäure und Benzoylchlorür um.

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



Behandelt man Benzoylchlorür mit Barymsuperoxyd und Wasser, so erhält man

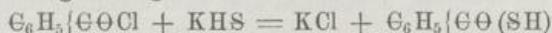
Benzoylsuperoxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \end{array} \right\} \text{O O}.$

in glänzenden, beim Erhitzen sich unter Explosion zersetzenden Kry- Benzoyl-
superoxyd.
stallen.

Behandelt man dagegen Benzoylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so verwandelt es sich in

Thiobenzoësäure: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{S}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{O O}(\text{SH}),$

nach der Formelgleichung:



Kleine farblose, rhombische Tafeln, geruch- und geschmacklos, bei Thiobenzoë-
säure.
120° C. schmelzend, in höherer Temperatur sich zersetzend, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Sie liefert krystallisirbare Salze.

Auch ein

Benzoylhypersulfid: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{S S},$

ist durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Benzoësäureanhy- Benzoyl-
supersulfid.
drid dargestellt.

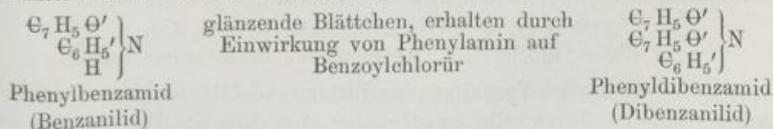
Farblose Prismen, löslich in Schwefelkohlenstoff, bei 123° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend.

Benzamid: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\{\text{O O NH}_2.$

Das Benzamid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die Benzamid.
bei 115° C. schmelzen und bei höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, in kochendem dagegen, sowie 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.

Das Benzamid kann auf verschiedene Weise erhalten werden: durch Behandlung von Benzoylchlorür mit Ammoniak, durch die Einwirkung des letzteren auf Benzoësäure-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:



Benzaldehyd. Bittermandelöl: $\left. \begin{matrix} C_7H_5O' \\ H \end{matrix} \right\}$ oder $C_6H_5(CO H)$.

Benzaldehyd. Bittermandelöl.

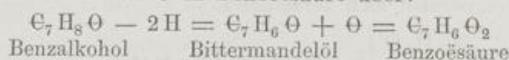
Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, zunächst nur ihrem Ursprunge nach zusammengehöriger Körper, ist der Aldehyd der Benzoë Säure und steht zur Benzoë Säure in derselben Beziehung, wie der gewöhnliche Aldehyd zur Essigsäure.

Eigenschaften.

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

Das reine ist nicht giftig, das käufliche blausäurehaltig und daher giftig.

Es entsteht aus dem Benzylalkohol durch Verlust von 2 At. H und geht durch Aufnahme von O in Benzoë Säure über:

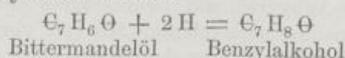


Es verwandelt sich an der Luft in Benzoë Säure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

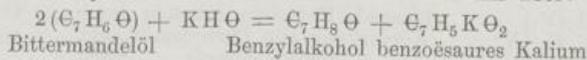
Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoë Säure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoë Säure. Diese Oxydation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

Wird durch H in statu nascendi in Benzalkohol zurückverwandelt.

Umgekehrt geht es so wie die übrigen Aldehyde durch Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* (Natriumamalgam) in den entsprechenden Alkohol: in Benzylalkohol über:



Erhitzt man Bittermandelöl mit alkoholischer Kalilösung, so geht es ebenfalls in Benzylalkohol und in benzoësaures Kalium über:



Auch das übrige Verhalten des Bittermandelöls ist das eines Aldehydes; es wird durch alle oxydirenden Agentien in Benzoë Säure verwandelt, mit doppelt schwefligsauren Alkalien vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen; so bildet sich beim Schütteln mit

käufliches Bittermandelöl, sehr unvollkommen gereinigt und deshalb 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 oxydierenden Agentien, bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Albuminate, bei der trockenen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und benzoësaurem Kalk, bei der Behandlung von Benzoylcyanür mit Wasserstoff *in statu nascendi* und auf verschiedene andere Weise.

Darstellung. 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 übergende 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. o.) mit kohlensaurem Natron.

Das bei der Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser übergende Wasser der Vorlage ist eine Auflösung des Bittermandelöls, welche früher unter dem Namen *Aqua Amygdalarum amarum* häufiger ärztlich angewendet war, wie gegenwärtig. Es enthält natürlich geringe Mengen von Bittermandelöl und Blausäure. Dieselben Bestandtheile enthalten:

Aqua Amygdalarum amararum

Aqua Laurocerasi.

Aqua Cerasorum nigrorum.

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 Werthes in der Ermittlung ihres Blausäuregehaltes, deren Methode weiter unten besprochen wird.

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

Kirschlorbeeröl,
Pfirsichblätteröl,
Traubenkirschenöl.

Weitere Derivate des Bittermandelöls.

Bei der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien auf Bittermandelöl entstehen ausserdem noch zahlreiche Derivate, für die vorläufig noch keine rationellen Formeln gegeben werden können und die wir daher auch nicht in das System einreihen können. Wir führen hier anhangsweise einige derselben an:

Benzoin.

Benzoin: $C_{14}H_{12}O_2$. Dieser dem Bittermandelöl polymere Körper ist zuweilen im rohen Bittermandelöl schon enthalten und wird daraus durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, wobei sich das Benzoin ausscheidet, erhalten. Aus reinem Bittermandelöl erhält man es in noch völlig räthselhafter Weise, wenn man es mit etwas Cyankalium vermischt stehen lässt.

Glänzende, farb- und geruchlose Krystalle bei 120° C. schmelzend, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol.

Desoxydirtes Benzoin: $C_{14}H_{12}O$. Dieser Körper bildet sich bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoin. — Weisse Krystalle, wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Schmilzt bei 45° C. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge verwandelt es sich in Bittermandelöl und Benzoësäure. Desoxydirtes Benzoin.

Hydrobenzoin: $C_{14}H_{14}O_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl. — Grosse rhombische Tafeln bei 130° C. schmelzend und bei 300° C. sublimirend. Geht bei der Einwirkung von Salpetersäure in mässiger Wärme in Benzoin über. Behandelt man es mit stärkerer Salpetersäure, oder mit Chlor, so verwandelt es sich in Hydrobenzoin.

Benzil: $C_{14}H_{10}O_2$, welches auch bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf Benzoin gebildet wird. — Farblose, sechsseitige, bei 92° C. schmelzende Prismen, in höherer Temperatur unzersetzt sublimirend. Bei der Behandlung mit H *in statu nascendi* verwandelt sich das Benzil wieder in Benzoin. Erwärmt man es mit alkoholischer Kalilösung, so löst es sich mit violettblauer Farbe und geht dann unter Entfärbung der Flüssigkeit in Benzil.

Benzoësäure: $C_{14}H_{12}O_3$, über. — Farblose, glänzende, bei 120° C. schmelzende Prismen. Die Säure ist einbasisch und giebt wohlcharakterisirte Salze. Benzoësäure.

Chlorbenzil: $C_{14}H_{10}Cl_2O$. Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzil. Farblose, durchsichtige, bei 71° C. schmelzende Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit alkoholischer Kalilösung behandelt, liefert es Bittermandelöl und benzoësaures Kali. Chlorbenzil.

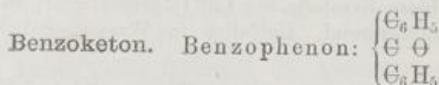
Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Formelgleichung: Hydrobenzamid.



Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Octaëder, die bei 110° C. schmelzen. Mit Säuren zerfällt es in Ammoniak und Bittermandelöl, durch Alkalien und durch Erhitzen für sich geht es in ein isomeres Alkaloid: das Amarin, über. Das Amarin bildet in Aether und Alkohol lösliche vierseitige Prismen. Es reagirt alkalisch und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Amarin.

Thiobenzaldin: $C_{21}H_{19}NS_2$. Dieser Körper entspricht dem Thiobenzaldin der Acetylreihe und entsteht auch auf analoge Weise durch Behandlung des Bittermandelöls mit Schwefelammonium: $3(C_7H_6O) + NH_3 + 2H_2S = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. Bei 125° C. schmelzende, farblose Krystallblättchen von widerlichem Geruch. Thiobenzaldin.

Sulfobenzoylhydrür. Sulfobittermandelöl: C_7H_6S , 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 unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzend.



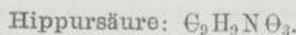
Benzoketon. Diese auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks.

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

Beim Erhitzen mit Natronkalk zerfällt das Benzoketon in benzoësaures Natron und Benzol, durch rauchende Salpetersäure wird es in Dinitrobenzoketon übergeführt. Behandelt man es in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in einen alkoholartigen Körper von der Formel: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\Theta$: Benzhydrol.

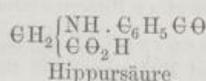
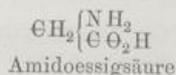
Von besonderem Interesse sind weiterhin nachstehende Benzoësäureabkömmlinge.

**Hippur-
säure.**

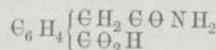


**Betrachtun-
gen über
die Structur.**

Die Hippursäure muss ihrem ganzen Verhalten nach als Amidoessigsäure betrachtet werden, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl ersetzt ist:



Es ist demnach das Benzoyl der Seitenkette zugehörig. Wollte man diese Säure als eigentliche aromatische Säure auffassen, so könnte ihre Structurformel geschrieben werden:

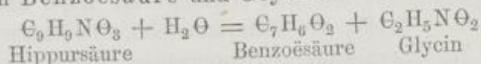


d. h. es stände der Benzolrest der Hippursäure mit zwei Seitenketten in directer Bindung: einer Carboxylgruppe und einem Reste der Amidoessigsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta \Theta_2 \cdot \text{NH}_2$, von welchem nur das erste Kohlenstoffatom mit dem Benzolkern in directer Bindung ist, während das zweite der verlängerten Seitenkette angehört. Die Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Amidoessigsäure ist nach beiden Formeln gleich leicht verständlich.

**Eigen-
schaften.**

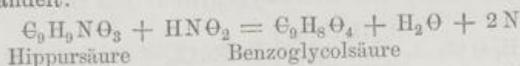
Grosse, wohlausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie zuerst in Benzoësäure und benzoësaures Ammoniak, dann in Benzonitril (Phenylcyanür), Blausäure und harzartige Producte.

Wird die Hippursäure mit Schwefelsäure, Salzsäure oder anderen Mineralsäuren, oder mit Alkalien gekocht, so spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycin:

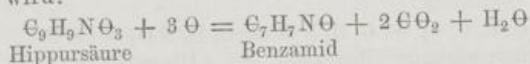


Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn, wobei übrigens das Glycin sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird.

Durch salpetrige Säure wird die Hippursäure in Benzoglycolsäure verwandelt:



Bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert die Hippursäure Benzamid, Kohlensäure und Wasser, indem dabei das Glycolyl zerstört wird:



Behandelt man Hippursäure mit Natriumamalgam in saurer Lösung, so bilden sich Amidoessigsäure (Glycin) und Benzylalkohol, nebst anderen nicht näher studirten Producten.

Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung liefert Hydrobenzursäure: $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$, Hydrobenzylursäure: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ und Glycin.

Die Hydrobenzylursäure zerfällt mit Alkalien bei Luftabschluss gekocht, in Glycin, Benzylalkohol und Hydrobenzoësäure: $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2$.

Die Hippursäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure, die mit Basen die hippursäuren Salze bildet. Die Salze sind krystallisirbar und meist in Wasser löslich. Aus ihren Lösungen wird durch stärkere Säuren die Hippursäure ausgeschieden.

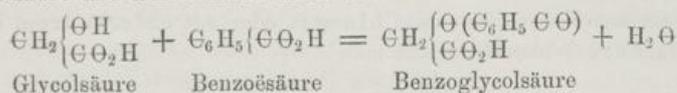
Hippursaurer Kalk krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — Hippursäures Silber: $\text{C}_9\text{H}_8\text{AgNO}_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln.

Auch ein Hippursäure-Aethyläther ist dargestellt. Er stellt farblose feine Nadeln dar, die in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht er in Hippuramid: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ über.

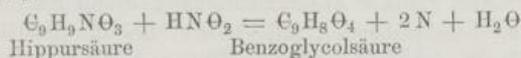
Vorkommen. Die Hippursäure ist eine physiologisch sehr interessante Verbindung; sie ist nämlich eines der Producte des thierischen Stoffwechsels und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harns der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde, der Rinder, der Ziegen, des Schafes, des Elephanten etc. Im menschlichen Harn ist sie bei gesunden Individuen und normaler Nahrung nur in geringer Menge vorhanden, allein bei ausschliesslicher Pflanzenkost kommt ihre Menge der im Harn von Pflanzenfressern gleich. Auch im Blute der Pflanzenfresser sowie in den Excrementen von Schildkröten und Schmetterlingen wurde sie nachgewiesen.

Vorkommen.

Man erhält die Benzoglycolsäure beim Erhitzen gleicher Molecüle Glycolsäure und Benzoësäure unter stärkerem Drucke: Bildungsweisen.

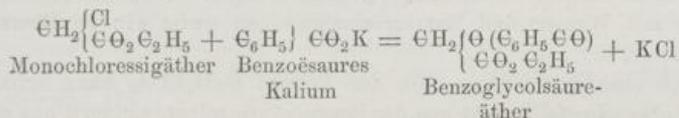


Ferner beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine Lösung von Hippursäure:



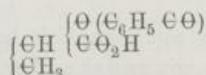
Auch durch Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung der Hippursäure kann sie dargestellt werden.

Theoretisch interessant ist endlich ihre Bildung bei der Behandlung von Monochloressigäther mit benzoësaurem Kalium:

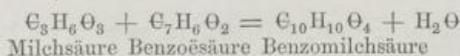


Benzomilchsäure: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Dieser Homologe der Benzoglycolsäure leitet sich von der Milchsäure durch Vertretung des Wasserstoffatoms des nicht der Carboxylgruppe zugehörigen Hydroxyls durch Benzoyl ab. Die Structurformel der Benzomilchsäure ist daher:



Diese Säure wird synthetisch beim Erhitzen von Benzoësäure und Milchsäure erhalten, unter Austritt von 1 Mol. Wasser:



Farblose glänzende Krystalle, die schwer in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie ist leicht schmelzbar, zersetzt sich aber bei stärkerem Erhitzen. Ihre Salze sind den benzoësauren Salzen sehr ähnlich. Benzo-milchsäure.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Benzoësäure und Milchsäure:



Chlor- und Nitroderivate der Benzoësäure und ihrer Abkömmlinge. Chlor- und Nitroderivate der Benzoësäure.

Dieselben sind ausserordentlich zahlreich und vielfach vom rein theoretischen Standpunkte interessant. Da aber die dabei stattfindenden Verhältnisse meist sehr complicirter Natur und für den Anfänger, namentlich auch wegen der sehr unglücklichen Nomenclatur geradezu verwirrend sind, so beschränken wir uns darauf, nur die direct

von der Benzoësäure abstammenden Substitutionsderivate etwas näher ins Auge zu fassen.

Wenn man Benzoësäure mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, erhält man

Chlorbenzoësäure.

Chlorbenzoësäure: $C_7H_5ClO_2$, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 153° schmelzende Krystalle.

Eine Säure von gleicher Zusammensetzung erhält man aber aus der weiter unten zu beschreibenden Salicylsäure, bei der Destillation ihrer Natronsalze mit Phosphorchlorid und Kochen des erhaltenen Productes mit Wasser. Diese Säure aber schmilzt bereits in kochendem Wasser, für sich bei 137° und geht beim Kochen mit Alkalien wieder in Salicylsäure über. Sie ist demnach der eigentlichen Chlorbenzoësäure nur isomer. Man hat sie Chlorsalicylsäure genannt. Behandelt man sie aber mit Wasser und Natriumamalgam, so geht sie in Benzoësäure über.

Chlorsalicylsäure.

Noch eine dritte Säure von der Formel $C_7H_5ClO_2$ kann erhalten werden, aber ebenfalls nicht aus der Benzoësäure selbst, sondern aus einer Nitrodracylsäure genannten Säure. Diese Säure bildet bei 237° erst schmelzende Krystallschuppen. Sie ist also weder mit der wahren Chlorbenzoësäure, noch mit der Chlorsalicylsäure identisch, vielmehr beiden nur isomer. Man nennt sie Chlordracylsäure. Auch sie aber geht bei der Behandlung mit Wasserstoff *in statu nascendi* in Benzoësäure über.

Chlordracylsäure.

Dieselben Verhältnisse wiederholen sich bei den Nitroderivaten.

Kocht man Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure oder behandelt man sie mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, so erhält man

Nitrobenzoësäure.

Nitrobenzoësäure: $C_7H_5(NO_2)O_2$, in weissen, bei 127° schmelzenden Krystallnadeln, die bei noch höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. In den Lösungsverhältnissen gleicht sie der Benzoësäure, ist aber eine stärkere Säure wie diese und treibt sie aus ihren Salzen aus. Sie liefert krystallisirbare, leicht lösliche Salze. Durch Behandlung mit gewissen Reductionsmitteln (*H in statu nascendi*) geht sie in

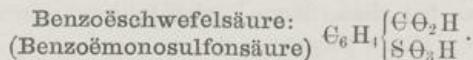
Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure.

Azobenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_4$, über, welche sich ihrerseits bei weiterer Behandlung mit Reductionsmitteln in Hydrazobenzoësäure verwandelt: $C_{14}H_{12}N_2O_4$. Beide Verbindungen sind die Analoga des Azobenzols und Hydrazobenzols. Ihre Constitution kann ebenso gedeutet werden. In beiden verankern zwei N-Atome zwei Benzoësäurereste.

Paranitrobenzoësäure.

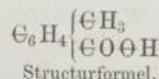
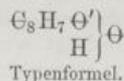
Es ist aber noch eine zweite Säure von der Formel der Nitrobenzoësäure bekannt. Man erhält sie beim Kochen von Toluol (Methylbenzol) mit starker Salpetersäure. Sie bildet erst bei 240° schmelzende Krystallblättchen, ist viel schwerer löslich in Wasser wie die wahre Nitrobenzoësäure.

säuren, welche neben der Carboxylgruppe der Benzoësäure, noch einen oder mehrere Schwefelsäurereste enthalten werden. In der That kennt man eine



Diese Sulfonsäure entsteht direct bei der Behandlung von Benzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid. Man verdünnt die Mischung beider Säuren mit Wasser, neutralisirt mit kohlenurem Baryt und erhält durch Zerlegung des Barytsalzes die freie Säure in zerfliesslichen Krystallen. Die Säure ist zweibasisch und liefert mit 2 At. Metall neutrale, leicht lösliche, mit 1 At. Metall saure Salze, die meist schwieriger löslich sind.

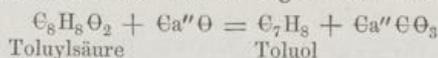
Toluylsäure.



Eigen-
schaften.

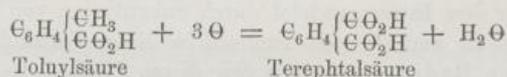
Die Toluylsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen über 100° schmilzt sie und sublimirt in höherer Temperatur unzersezt.

Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk liefert sie Toluol:



Geht im
thierischen
Organismus
in Toluyl-
säure über.

Im thierischen Organismus verwandelt sie sich in die der Hippur-
säure homologe Tolursäure: $C_{10}H_{11}N\Theta_3$ (Toluamidoessigsäure). Durch
concentrirte Salpetersäure geht sie in Nitrotoluylsäure, dann in Ter-
ephthalsäure über:

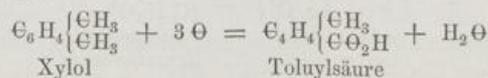


Mit Basen giebt sie die toluylsauren Salze, die meist krystallisirbar
und in Wasser löslich sind.

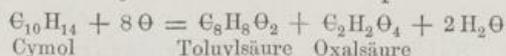
Bildungs-
weisen.

Die wichtigeren Bildungsweisen der Toluylsäure sind folgende:

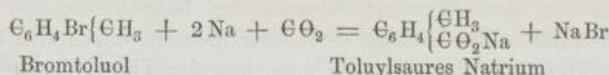
1. Man kocht Xylol (Dimethylbenzol) mit mässig verdünnter Salpetersäure:



2. Man behandelt Cymol mit kochender Salpetersäure:



3. Man behandelt Monobromtoluol mit Natrium und Kohlensäure:



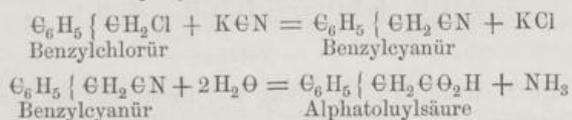
Aldehyd der Toluylsäure: $C_8H_7O \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ oder $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COH} \end{array} \right\}$

wird bei der Destillation eines Gemenges von toluylsaurem und ameisen-
saurem Kalk, als eine bei 204° siedende ölige Flüssigkeit erhalten, die Aldehyd der
Toluylsäure.
sich im Allgemeinen dem Bittermandelöl analog verhält und sich nament-
lich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Doppelver-
bindungen vereinigt. Durch Wasserstoff *in statu nascendi* geht es in
Tolylalkohol über.

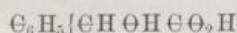
Alphatoluylsäure: $C_6H_5 \{ \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H} \}$.

Die Isomerie der Toluylsäure und der Alphatoluylsäure ist unschwer zu Alpha-
toluylsäure.
erklären. In der Toluylsäure ist die Carboxylgruppe direct mit dem Benzol-
rest verbunden, und ausserdem noch eine Methylseitenkette ebenfalls direct
an den Benzolrest gelagert. In der Alphatoluylsäure dagegen ist nur eine
verlängerte Seitenkette vorhanden und die Carboxylgruppe nicht
direct an den Benzolrest gebunden, sondern selbst Glied der Seitenkette.
Der Kohlenstoff der Carboxylgruppe ist an einen Methylrest mit einer Ver-
wandtschaftseinheit gelagert.

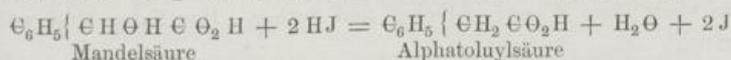
Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht be- Bildung.
zweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzyl-
chlorür (vgl. S. 483), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und
das so erhaltene Benzylecyanür mit Kalilauge kocht:



Man erhält ferner Alphatoluylsäure aus der Mandelsäure (vgl.
weiter unten), deren Structur durch die nachstehende Formel ausge-
drückt wird:



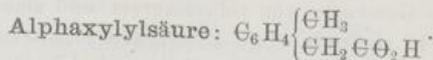
bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:



Indem daher der Sauerstoff des an ein, nicht dem Benzolrest selbst
angehöriges Kohlenstoffatom, angelagerten Hydroxyls weggenommen wird,
resultirt Alphatoluylsäure.

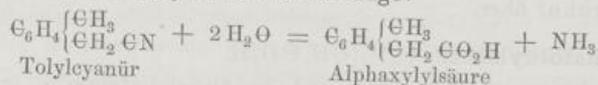
Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpin-
säure mit Baryt entsteht Alphatoluylsäure.

Die Alphatoluylsäure bildet farblose breite Blätter, welche schon Eigen-
schaften.
bei $76,5^\circ$ schmelzen und bei 265° sieden. Sie ist löslich in kochen-
dem Wasser, in Alkohol und in Aether. Bei der Behandlung mit Oxy-
dationsmitteln liefert sie Bittermandelöl und Kohlensäure, während
die Toluylsäure unter gleicher Behandlung sich in Terephtalsäure
verwandelt.

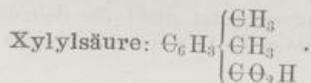
Säuren von der Formel $C_9H_{10}O_2$.

Alphaxylylsäure.

Diese Säure wird in analoger Weise, wie die ihr wirklich homologe Alphatoluylsäure erhalten, durch Kochen nämlich des aus dem Tolychlorür erhaltenen Tolycyanürs mit Kalilauge:



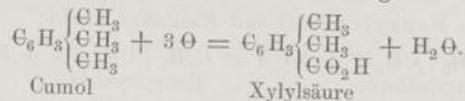
Atlasglänzende, weisse, breite Nadeln, die bei 42° schmelzen. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser. Ihre Salze sind krystallisirbar und leicht löslich, aber noch wenig untersucht.



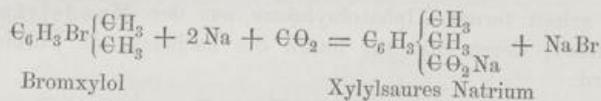
Xylylsäure.

Diese Säure erhält man auf zweierlei Weise:

1. Bei der Oxydation des Cumols (Trimethylbenzol) aus Steinkohlentheer mit Salpetersäure nach der Gleichung:

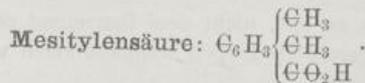


2. Synthetisch durch Behandlung von Bromxylyl mit Natrium und Kohlensäure:



Diese Bildungsweisen lassen über ihre Structur keinen Zweifel.

Weisse bei 103° schmelzende Krystallnadeln, bei 273° siedend. Löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze sind wenig untersucht.



Mesitylsäure.

Diese Säure erhält man aus dem Mesitylyl (Mesitylen) bei der Behandlung mit Salpetersäure nach derselben Formelgleichung, wie sie bei der Xylylsäure gegeben ist.

Die Structur beider Säuren ist die gleiche und die Isomerie gründet sich, wie bei den beiden Trimethylbenzolen, auf die verschiedene Vertheilung der Methylene und des Carboxyls am Benzolkern.

Die Mesitylsäure krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen des monoklinometrischen Systems. Beim Ver-

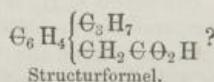
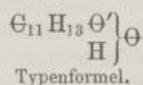
Angenehm aromatisch riechende, scharf und brennend schmeckende ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedet erst bei 320°, geht aber bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. Giebt mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen, geht durch Wasserstoff *in statu nascendi* in Cuminalkohol, durch oxydirende Agentien in Cuminsäure über. Verhält sich demnach völlig wie ein Aldehyd.

Cuminol.

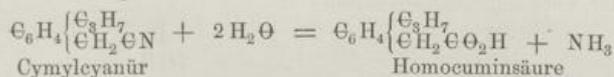
Bei der Behandlung mit Alkalien liefert es Cuminsäure und Cuminalkohol (vgl. v. S.).

Von Derivaten der Cuminsäure kennt man weiterhin das Anhydrid, das Chlorür, das Amid und einige noch sehr unvollkommen gekannte Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

Homocuminsäure.



Man erhielt diese Säure bisher nur auf synthetischem und zwar auf demselben Wege, der zur Synthese der Alphetoluylsäure und der Alphaxylsäure geführt hat, nämlich durch Behandlung von Cymleyanür: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, mit Kalilauge in der Wärme. Ist das Cymol aus Steinkohlentheer, wie es wahrscheinlich, wirklich Methylpropylbenzol, so ist die Formel des Cymleyanürs $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{CN} \end{array}\right.$, und die Bildung der Säure erfolgt dann nach der Gleichung:

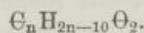


Unter dieser Voraussetzung käme der Homocuminsäure die oben in der Formel ausgedrückte Structur zu.

Nadelförmige, bei 52° C. zu einem farblosen, krystallinisch erstarrenden Oele schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem, mehr in kochendem Wasser. Scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung in öligen Tropfen aus, die später krystallinisch erstarren. Röthet Lackmus.

Auch der niedrige Schmelzpunkt der Säure spricht für die Homologie mit der Alphetoluylsäure.

Wasserstoffärmere Säuren von der allgemeinen Formel:



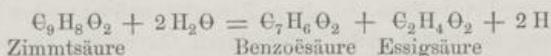
Aus dieser Reihe kennt man nur drei isomere Säuren von der Formel:



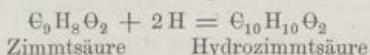
Bleisuperoxyd verwandelt sie ebenfalls in Bittermandelöl und Benzoösäure, ebenso verdünnte Salpetersäure.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen liefert sie Nitrozimmtsäure: $C_8H_7(N\Theta_2)\Theta_2$, die durch längeres Kochen mit Salpetersäure in Nitrobenzoösäure übergeht.

Bei der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat liefert sie unter Wasserstoffgasentwicklung Benzoösäure und Essigsäure nach der Gleichung: Umsetzungen der Zimmtsäure

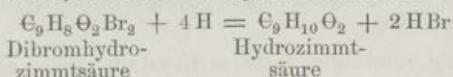


Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt sie 1 Mol. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrozimmtsäure oder Homotoluylsäure nach der Gleichung:

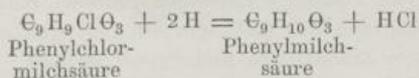
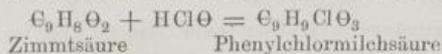


Ebenso giebt sie mit Brom das Additionsproduct $C_9H_8\Theta_2Br_2$ Dibromhydrozimmtsäure oder Phenyldibrompropionsäure.

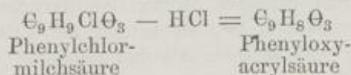
In allen diesen Beziehungen gleicht sie vollkommen den Säuren der Acrylsäurereihe. Behandelt man Dibromhydrozimmtsäure mit Natriumamalgam und Wasser, so liefert sie Hydrozimmtsäure:



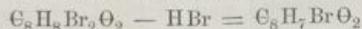
Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure addirt sich diese ($HCl\Theta$) zum Molekül der Zimmtsäure und man erhält Phenylchlormilchsäure: $C_9H_9Cl\Theta_3$, welche sich durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Phenylmilchsäure: $C_9H_{10}\Theta_3$, umsetzt:



Bei der Einwirkung von Alkalien wird der Phenylchlormilchsäure HCl entzogen und es entsteht Phenylloxyacrylsäure:



Wenn Dibromhydrozimmtsäure, das Additionsproduct der Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure, mit weingeistiger Kalilösung behandelt wird, so erhält man zwei isomere Monobromzimmtsäuren: $C_8H_7Br\Theta_2$ α -, und β -Monobromzimmtsäure nach der Gleichung:



α -Monobromzimmtsäure mit alkoholischer Kalilösung behandelt, liefert eine noch wasserstoffärmere Säure: die Phenylpropiol-

säure: $C_8H_6O_2$, nach der Gleichung: $C_8H_7BrO_2 - HBr = C_8H_6O_2$, die übrigens noch wenig studirt ist.

Die Phenylpropionsäure steht zur Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) in derselben Beziehung wie die Stearolsäure (vgl. S. 269) zur Stearinsäure.

Mit Basen bildet die Zimmtsäure die zimmtsäuren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich sind.

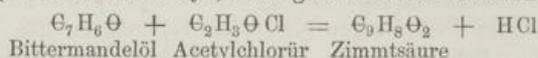
Vor-
kommen.

Die Zimmtsäure ist im flüssigen Storax (neben Styrol C_8H_8), im Perubalsam, im Tolubalsam, in altem Zimmtöl und zuweilen im Benzoëharz enthalten; sie bildet sich ferner durch Oxydation ihres Aldehyds: des Zimmtöls und des Styrylalkohols (vgl. S. 486).

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

Synthe-
tische Dar-
stellung.

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



Zimmtsäure-Styryläther: $C_6H_5\{C_2H_2O\}_2(C_9H_9)$ oder C_9H_7O'
(Styracin) C_9H_9'

Styracin.

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 $44^\circ C$.

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

Ist im
Storax ent-
halten.

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

Aldehyd der Zimmtsäure: $C_6H_5\{C_2H_2O\}H$ oder C_9H_7O'
(Zimmtöl) H

Zimmtöl,
Aldehyd der
Zimmtsäure,

Dieser Aldehyd bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*, die durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und der Rinde und Blüten 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.

Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine krystallisirbare Verbindung; beim Kochen damit liefert es Bittermandelöl und Benzoësäure.

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

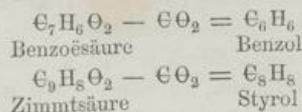
Um das reine Cinnamylhydrür daraus abzuschneiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylhydrürs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der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

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

Von weiteren Derivaten der Zimmtsäure sind dargestellt: Zimmtsäureanhydrid, Cinnamylchlorür, Cinnamid (das Amid der Zimmtsäure) und eine Cinnamylsulfonsäure. Von einigen Bromsubstitutionsderivaten war bereits oben die Rede, ebenso von der Nitrozimmtsäure.

Unterwirft man zimmtsäure Salze der trockenen Destillation, so verwandelt sich die Zimmtsäure unter Abspaltung von Kohlensäure in den Kohlenwasserstoff Styrol C_8H_8 .

Dieser Vorgang ist völlig analog der Bildung des Benzols bei der trockenen Destillation der benzoësauren Salze:



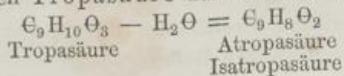
Styrol, C_8H_8 , ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

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

Der Zimmtsäure isomer sind:

Atropasäure und Isatropasäure.

Beide Säuren entstehen aus der, bei Spaltung des Atropins, eines Alkaloids entstehenden Tropasäure durch Wasserverlust:



Künstliche Darstellung

Weitere Derivate der Zimmtsäure.

Atropa- und Isatropasäure.

Atropa-
säure.

Die Atropasäure verhält sich im Allgemeinen der Zimmtsäure sehr ähnlich, addirt sich zu 1 Mol. Brom wie die Zimmtsäure und liefert bei der Oxydation, wie die Zimmtsäure, Benzoësäure. Sie hat aber eine andere Krystallform, einen niedrigeren Schmelzpunkt (106,5°) und ihr Kalksalz ist viel löslicher wie jenes der Zimmtsäure.

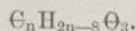
Isatropa-
säure.

Isatropasäure wird auch von kochendem Wasser nur sehr wenig gelöst, ist auch in Alkohol und Aether schwerer löslich wie Zimmtsäure und Atropasäure und schmilzt erst bei 200°.

Die Constitution beider Säuren ist noch gänzlich unaufgeklärt.

Zweiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

Allgemeines
darüber.

Die bisher bekannten Säuren dieser Reihe sind, wie sich aus der schematischen Uebersicht S. 488 ergibt, ziemlich zahlreich und Isomeriefälle bei einzelnen Gliedern ebenfalls.

Ihrer allgemeinen Formel nach verhalten sich die Säuren unserer Reihe, welche man von ihrem ersten und beststudirten Gliede: der Salicylsäure ausgehend, als „Salicylsäurereihe“ zu bezeichnen pflegt, zu den einatomigen aromatischen Monocarbonsäuren der Benzoësäurereihe, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu der Reihe der fetten Säuren, z. B.:

$$C_3 H_6 O_2$$

Propionsäure

$$C_7 H_6 O_2$$

Benzoësäure

$$C_3 H_6 O_3$$

Milchsäure

$$C_7 H_6 O_3$$

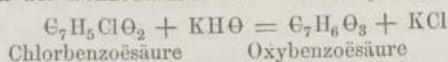
Salicylsäure

Die Säuren der zweiten Reihe enthalten 1 At. Sauerstoff mehr. Die aromatischen zweiatomigen Monocarbonsäuren können in der That durch Reactionen, denjenigen analog, durch welche wir Säuren der Milchsäurereihe in fette Säuren überführen, in Säuren der Benzoësäurereihe verwandelt werden und wir vermögen andererseits die Säuren der Benzoësäurereihe in Säuren der Salicylsäurereihe zu verwandeln. Wie es der Begriff der zweiatomigen Monocarbonsäuren verlangt, enthalten die Säuren der Salicylsäurereihe zwei Seitenketten an den Benzolrest gelagert: ein Hydroxyl ΘH und ein Carboxyl $\Theta O_2 H$.

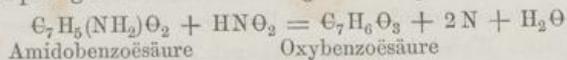
Ihren physikalischen Charakteren nach sind die Säuren der Salicylsäurereihe denen der Benzoësäurereihe vielfach ähnlich; sie sind krystallisirbar, schmelzbar, aber im Allgemeinen weniger flüchtig; bei raschem Erhitzen werden sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Phenol, oder einem Homologen desselben zersetzt, während die Säuren der Benzoësäurereihe bei der trockenen Destillation ihrer Salze Kohlensäure und Benzol oder Homologe desselben liefern.

Die allgemeineren Bildungsweisen dieser Säuren sind folgende: Bildungsweisen dieser Säuren.

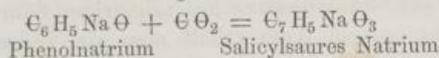
1. Erhitzen der einfach gechlorten (oder gebromten) aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe mit Kalihydrat:



2. Behandlung der Amidosäuren der Benzoësäurereihe (s. unten) mit salpetriger Säure in wässriger Lösung:



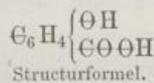
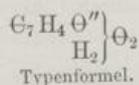
3. Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Phenol und seine Homologen:



Nach Spaltungen und synthetischen Bildungsweisen müssen Salicylsäure, Cresotinsäure, Phloretinsäure und Thymotinsäure als wirklich homolog betrachtet werden. Sie stellen die eigentliche Salicylsäurereihe dar, während Oxybenzoësäure, Mandelsäure, Phenylmilchsäure und Oxycuminsäure wahrscheinlich unter sich homolog sind. Die Stellung der übrigen ist noch ungewiss.

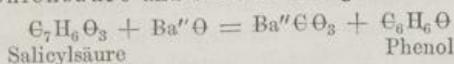
Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.



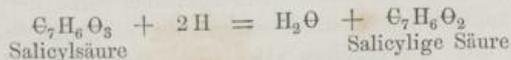
Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus. Eigenschaften

Bei der trockenen Destillation mit überschüssigem Kalk oder Baryt wird sie in Kohlensäure und Phenol zerlegt:



Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie zahlreiche Substitutionsderivate.

In saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert sie salicylige Säure:



geht im Organismus in Salicylsäure über.

Im Organismus verwandelt sie sich unter Aufnahme der Elemente

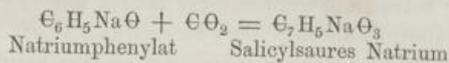
des Glycins in Salicylursäure, verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog.

Vorkommen und Bildung.

Vorkommen und Bildung. Die Salicylsäure ist in den Blüten der *Spiraea ulmaria* enthalten und kommt auch im rohen Nelkenöl vor; als natürlich vorkommender Aether, nämlich als Salicylsäure-Methyläther, ist sie ein Hauptbestandtheil eines ätherischen Oeles: des Wintergrünöls (*winter-green-oil*) oder Gaultheriaöls, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Salicylsäure lässt sich aber ausserdem auf mehrfache Weise künstlich erzeugen, so durch Schmelzen des Salicins und der salicyligen Säure, des Cumarins und Indigos mit Kalihydrat, durch Erhitzen des benzoësauren Kupferoxyds, durch Behandlung der Phenylcarbaminsäure mit salpetriger Säure u. dgl. m.

Durch Synthese.

Auf synthetischem Wege erhält man sie, indem man trockenes Kohlensäuregas in Phenol einleitet, während sich Natrium darin auflöst. Dabei bildet sich Natriumphenylat, welches sich mit Kohlensäure direct in salicylsaures Natrium verwandelt:



Man erhält endlich auf synthetischem Wege Salicylsäure, indem man chlorkohlensaures Aethyl (Phosgenäther), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{C}\Theta_2$, mit Phenol und Natrium behandelt, neben anderen Producten.

Darstellung.

Darstellung. Die bequemste Art der Darstellung der Salicylsäure besteht darin, Gaultheriaöl mit starker Kalilauge zu destilliren. Es geht Methylalkohol über und salicylsaures Kali bleibt im Rückstande, woraus durch Salzsäure die Salicylsäure ausgeschieden und dann durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Salicylsäure Salze.

Salicylsäure Salze. Die Salicylsäure ist, wie obige Formel ausdrückt, eine zweiatomige aber einbasische Säure, sie enthält zwei Atome typischen Wasserstoffs, welche aber in Bezug auf ihre Vertretbarkeit durch Metalle nicht gleichwerthig sind. Das eine der Carboxylgruppe angehörige wird nämlich durch Metalle leichter vertreten wie das andere dem Hydroxyl angehörige, welches dagegen leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden kann. Wird auch das zweite Atom Wasserstoff, welches man auch das alkoholische nennen kann, da es zum Phenolrest $\text{C}_6\text{H}_4\Theta\text{H}$ gehört, durch Metalle ersetzt, so entstehen sehr unbeständige, schon durch Kohlensäure sich zersetzende alkalisch reagirende Salze, während die Salze mit 1 At. Metall neutral reagiren und als normale zu betrachten sind.

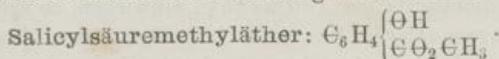
Die normalen salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie reagiren alkalisch, sind meist schwer löslich und werden durch Kohlensäure in normale Salze verwandelt.

Die Lösungen der salicylsauren Salze und die Salicylsäure selbst geben mit Eisenoxydsalzen eine tief violette Färbung.

Die wässrige Lösung der salicylsauren Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Auch von Aethern und Aethersäuren der Salicylsäure sind mehrere dargestellt. Besonderes Interesse gewährt aber der natürlich vorkommende

Aether und
Aethersäuren
der
Salicylsäure



Derselbe ist nämlich der Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles einer auf *New-Jersey* vorkommenden Pflanze aus der Familie der Ericineen, der *Gaultheria procumbens*, deren sämtliche Organe, namentlich aber die Blüten, dieses Oel enthalten, welches, neben einer geringen Menge eines sauerstofffreien Körpers: des Gaultherilens, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, aus Salicylsäuremethyläther besteht. Auch durch Destillation des Krautes und der Blüten von *Monotropa hypopitys* mit Wasser kann dieses Oel gewonnen werden, ebenso aus der Rinde von *Betula lenta*, worin es aber nicht fertig gebildet zu sein, sondern erst durch eine Art Gährung erzeugt zu werden scheint. Das von dem sauerstofffreien Oele befreite Gaultheriaöl (*Wintergrünöl*, *winter-green-oil*), oder der Salicylsäuremethyläther hat folgende Eigenschaften:

Salicyl-
säureme-
thyläther.

Gaultheriaöl.

Oeliges, ausserordentlich lieblich riechendes Liquidum, von 1,18 specif. Gewicht und 232°C . Siedepunkt, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen die den salicylsauren Salzen eigenthümliche, tief violette Färbung. Mit kaustischem Kali erhitzt, wird es in überdestillirenden Methylalkohol und in salicylsaures Kali zerlegt, welches im Rückstande bleibt. Es beruht hierauf eine Methode der Darstellung reinen Methylalkohols einerseits, andererseits der Salicylsäure.

Eigen-
schaften.

Salicylsäuremethyläther kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Destillation eines Gemenges von Salicylsäure, Methylalkohol und Schwefelsäure. Der so dargestellte Aether ist mit dem gereinigten Gaultheriaöl vollkommen identisch.

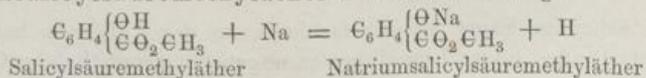
Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

Das Gaultheriaöl findet in der Parfümerie Anwendung und kommt unter diesem Namen, oder als *winter-green-oil* in den Handel.

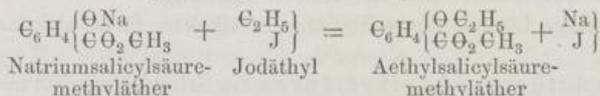
und findet in der Parfümerie Anwendung

Der der Hydroxylgruppe angehörige Wasserstoff des Salicylsäuremethyläthers kann durch Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden. Dass er, durch Metalle vertreten, salzartige Verbindungen liefert, ist selbstverständlich. Ebenso dass, wenn er durch Alkoholradicale ersetzt wird, ätherartige Verbindungen entstehen. Aber auch durch Säureradicalc kann er vertreten werden.

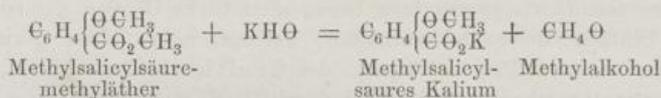
Behandelt man Salicylsäuremethyläther mit Natrium, so erhält man Natriumsalicylsäuremethyläther nach der Gleichung:



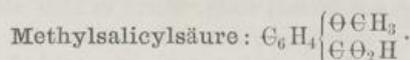
Behandelt man nun Natriumsalicylsäuremethyläther mit Jodäthyl, so erhält man Aethylsalicylsäuremethyläther:



Lässt man auf Natriumsalicyläther Jodmethyl einwirken, so erhält man Methylsalicylsäuremethyläther und behandelt man diesen mit Kali, so wird das Methyl der Carboxylgruppe durch Kalium ersetzt, und man erhält das Kaliumsalz der Methylsalicylsäure nach der Gleichung:



Durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salzsäure erhält man die freie

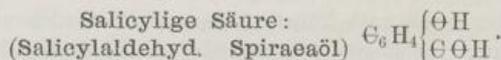
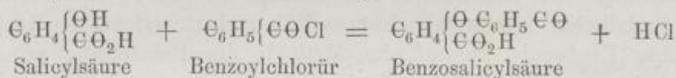


Methylsalicylsäure.

Grosse wasserhelle Krystalle, in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

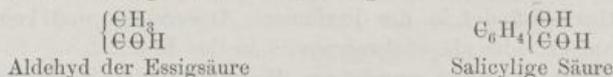
Die Methylsalicylsäure schmilzt bei 98° und zerfällt bei 200° in Anisol (Phenylmethyläther) und Kohlensäure. Durch Jodwasserstoff verwandelt sie sich in Methyljodür und Salicylsäure.

Behandelt man Salicylsäure mit Benzoylchlorür, so liefert sie Benzosalicylsäure nach der Gleichung:

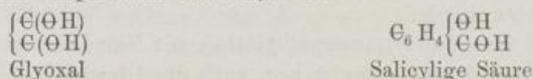


Salicylige Säure.

Dieser Formel zufolge ist die salicylige Säure dem Aldehyd der Essigsäure bis zu einem gewissen Grade analog:



Sie unterscheidet sich aber von dem ersteren wesentlich dadurch, dass sie eine dem Phenolrest $\text{C}_6\text{H}_4\Theta\text{H}$ angehörige Hydroxylgruppe enthält. Sie enthält mithin ein durch Metalle, Alkohol- und Säureradicale vertretbares Wasserstoffatom; sie verhält sich in dieser Beziehung wie eine schwache Säure und vollkommen entsprechend dem Glyoxal:

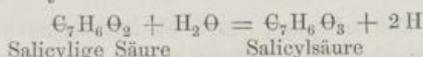


Eigenschaften.

Die salicylige Säure ist ein farbloses, an der Luft sehr bald sich röthlich färbendes, öliges Liquidum von angenehm aromatischem Geruch,

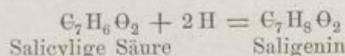
der einigermaßen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei -20° C. wird sie fest, bei $196,5^{\circ}$ C. siedet sie. Bei $13,5^{\circ}$ C. wurde ihr spezifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen löst sie sich in allen Verhältnissen. Ihre Lösungen röthen Lackmus anfänglich, bleichen aber alsdann den Farbstoff.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht sie unter Entwicklung von Wasserstoff in Salicylsäure über:

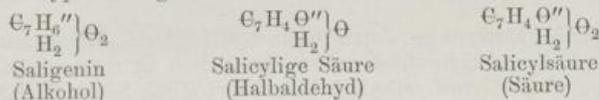


Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol (Phenylmethyläther).

Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so verwandelt sie sich in Saligenin:



Nach diesen Beziehungen erschiene das Saligenin als der Alkohol der Salicylsäure und die salicylige Säure als ihr Halbaldehyd. In der That geht das Saligenin durch Oxydation in salicylige und Salicylsäure über und lässt sich salicylige Säure in Saligenin durch H *in statu nascendi* zurückverwandeln. Es wäre also typisch ausgedrückt:



Das übrige Verhalten des Saligenins ist aber nicht derart, um es als Alkohol mit Sicherheit ansprechen und in das System einreihen zu können.

Gleich den Aldehyden vereinigt sich die salicylige Säure mit zweifach schwefligsauren Alkalien zu krystallisirten Verbindungen, von denen besonders die mit saurem schwefligsauren Kali durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Auflösung von salicyligsaurem Kali leicht zu erhalten ist.

Verbindet sich gleich den Aldehyden mit zweifach schwefligsauren Alkalien und mit Basen zu den salicyligsauren Salzen.

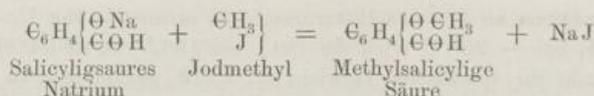
Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit Basen zu den salicyligsauren Salzen, die nach der von uns angenommenen Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{M.} \\ \Theta \Theta \text{H} \end{array} \right.$ geschrieben werden müssen.

Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches sich beim Vermischen verdünnter Lösungen von salicyliger Säure und essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol, in glänzenden grünen Krystallen ausscheidet.

Die salicyligsauren Salze sind an der Luft leicht veränderlich und färben Eisenoxydsalze violettroth.

Bei der Behandlung mit Chlor, Brom und Salpetersäure liefert die salicylige Säure Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsderivate.

Behandelt man salicyligsaures Natrium mit Jodmethyl, so erhält man methylsalicylige Säure nach der Gleichung:



In analoger Weise giebt salicylignsaures Natrium mit Benzoylchlorür Benzosalicylige Säure: $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C O H} \end{array} \right.$.

Alle diese Derivate verhalten sich wie Aldehyde.

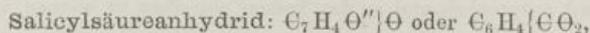
Vorkommen.

Vorkommen. Die salicylige Säure ist im sogenannten Spiräaöl enthalten, einem ätherischen Oele, welches durch Destillation der Blüten von *Spiraea ulmaria* mit Wasser gewonnen wird. Auch in den Blüten und dem Kraute von *Spiraea digitata*, *lobata*, *filipendula*, von *Crepis foetida*, sowie in den Larven von *Chrysomela populi* findet sie sich und kann daraus durch Destillation gewonnen werden.

Bildung und Darstellung.

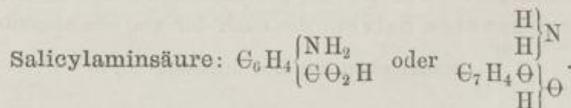
Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, sowie bei der Zersetzung dieser letzteren Stoffe mit Säuren und Alkalien.

Die einfachste Methode sie darzustellen, besteht darin, Salicin mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen; die im Destillate sich abscheidende salicylige Säure wird durch Schütteln mit Aether in Letzterem gelöst und durch Abdampfen daraus rein erhalten.



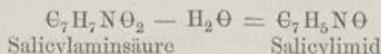
Salicylsäureanhydrid.

erhält man bei Behandlung von salicylsaurem Natron mit Phosphoroxchlorid und Kochen des erhaltenen Productes mit Alkohol, wobei das Anhydrid als weisses, in Wasser und Aether unlösliches, in kochendem Alkohol wenig lösliches Pulver zurückbleibt. Durch kochendes Ammoniak und durch Kalilauge wird es rasch in Salicylsäure verwandelt.



Salicylaminsäure.

Farblose, glänzende Blättchen, bei 102° C. schmelzend, bei etwas höherer Temperatur sublimirend, bei 270° C. siedend, sich aber dabei unter partieller Zersetzung und Entweichen von Wasser, Phenol und kohlenurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd:

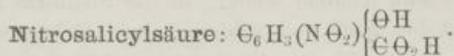


In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagiren sauer. Auch in kohlenurem Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

Mit 1 At. Metall bildet sie wohlcharakterisirte Salze. Sie ist mithin einbasisch.

Die Salicylaminsäure wird durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Ammoniak auf Gaultheriaöl dargestellt. Sie ist isomer mit Phenylcarbaminsäure und Amidobenzoësäure.

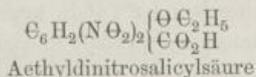
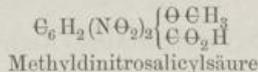
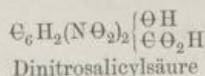
Von weiteren Salicylsäurederivaten erwähnen wir die der Hippursäure analoge Salicylursäure: $C_9H_9NO_4$, die im thierischen Organismus nach der Einverleibung von Salicylsäure entsteht und zahlreiche Substitutionsderivate, so namentlich:



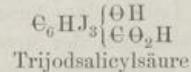
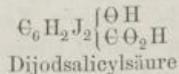
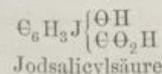
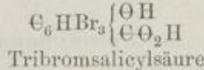
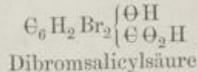
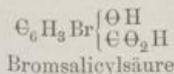
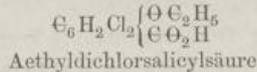
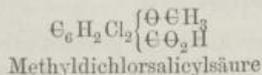
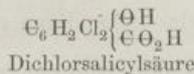
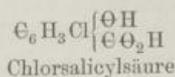
Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure und nannte sie Indigosäure oder Anilsäure. Nitrosalicylsäure.

Farblose, sublimirbare, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Nadeln. Färbt Eisenoxydsalze blutroth und wird durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Trinitrophenol verwandelt.

Es sind ferner dargestellt:



Ferner die gechlorten, gebromten und gejodeten Säuren:

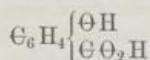
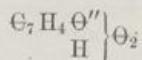


Die Dijodsalicylsäure liefert beim Erhitzen mit kohlen-saurem Kali Gallussäure, die Monojodsalicylsäure die noch unvollkommen studirte Oxy-salicylsäure.

Auch die salicylige Säure liefert ähnliche Substitutionsderivate.

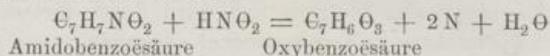
Gechlorte,
gebromte
und ge-
jodete Salicyl-
säuren.

Oxybenzoësäure.

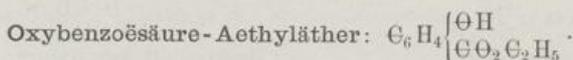
Oxybenzoë-
säure.

Die Oxybenzoësäure ist der Salicylsäure isomer und insoweit von gleicher Structur, als beide Säuren ein Hydroxyl und ein Carboxyl an den Benzolrest gelagert enthalten.

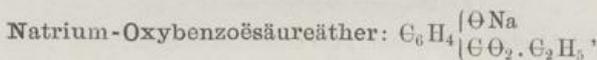
Kleine unansehnliche quadratische Täfelchen, oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 200° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie wie die ihr isomere Salicylsäure in Kohlensäure und Phenol. Sie liefert zum Theil krystallisirbare Salze, von welchen nur die mit Alkalimetallen in Wasser leicht löslich sind. Man erhält die Oxybenzoësäure durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässrige Lösung der Amidobenzoësäure (Oxybenzamid s. unten):



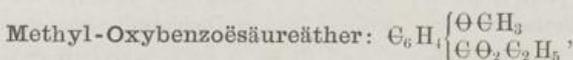
Von Derivaten der Oxybenzoësäure erwähnen wir:

Oxybenzoë-
säure-
Aethyl-
äther.

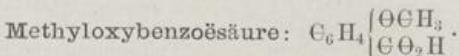
In harten bei 72° schmelzenden Tafeln krystallisirend. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge verwandelt er sich in

Natrium-
Oxybenzoë-
säureäther.

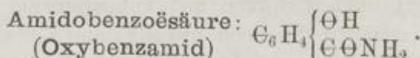
der bei der Behandlung mit Jodmethyl



liefert. Die letztgenannte Verbindung giebt mit Kalilauge gekocht methyl-oxybenzoësaures Kalium; dieses liefert unter geeigneter Behandlung

Methyloxy-
benzoë-
säure.

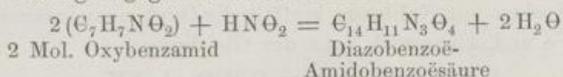
Lange der Anissäure sehr ähnliche Nadeln von den Löslichkeitsverhältnissen der aromatischen Säuren. Schmilzt bei 95° und sublimirt dann unzersetzt. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar.

Amidoben-
zoësäure.

Die Amidobenzoësäure ist Oxybenzoësäure, in welcher der der Carboxylgruppe zugehörige Wasserrest durch NH_2 substituirt ist. Sie besitzt daher nur das dem Phenolreste zugehörige Hydroxyl, welches allerdings auch durch Metalle vertreten werden kann. Wird der Wasserstoff dieses Hydroxyls durch ein Alkoholradical substituirt, so verliert das Oxybenzamid die Fähigkeit, sich

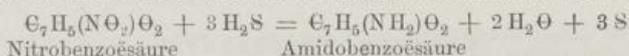
mit Metallen zu vereinigen. Die Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, ist dagegen gesteigert.

Farblose Prismen von süß-säuerlichem Geschmack, von den bekannten Löslichkeitsverhältnissen aromatischer Säuren. Wird durch rauchende Salpetersäure in Trinitrophenol verwandelt, durch salpetrige Säure in wässriger Lösung in Oxybenzoëssäure, durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung dagegen in Diazobenzoë-Amidobenzoëssäure:



Die Amidobenzoëssäure verbindet sich mit einigen Metallen zu schwierig krystallisirenden, oder unlöslichen Salzen, mit Säuren dagegen zu gut krystallisirenden Salzen. Die salzsaure Verbindung giebt mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Man erhält die Amidobenzoëssäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzoëssäure in ammoniakalischer Lösung:



Diamidobenzoëssäure. Behandelt man Dinitrobenzoëssäure mit Schwefelammonium, so erhält man Diamidobenzoëssäure als eine in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche und daher schwierig krystallisirbare Verbindung, welche sich nicht mit Basen, wohl aber mit 2 Mol. Säure zu krystallisirbaren Salzen vereinigt.

Diamido-
benzoë-
säure.

Diazobenzoë-Amidobenzoëssäure: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\Theta_4$.

Die Art der Bildung dieser Verbindung wurde bereits oben erwähnt. Sie stellt kleine orangegelbe Krystalle dar, welche in Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich sind, sich aber leicht in Alkalien auflösen. Beim Erhitzen auf 180° detoniren sie.

Diazoben-
zoë-Amido-
benzoë-
säure.

Beim Erwärmen mit concentrirten Säuren entweicht Stickstoff unter Aufbrausen.

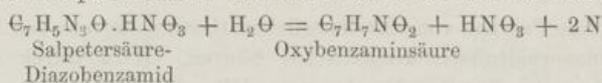
Aus der oben gegebenen Formelgleichung erhellt, dass die Bildung dieser Verbindung durch Substitution von 3 At. H in 2 Mol. Amidobenzoëssäure durch 1 At. N erfolgt. Die Constitution dieser, sowie der übrigen Diazoverbindungen ist aber noch nicht genügend aufgeklärt.

Oxybenzaminsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{C}\Theta_2\text{H} \end{cases}$

Ein Blick auf die Formel dieser Verbindung und der isomeren Amidobenzoëssäure lehrt uns den Unterschied in der Structur beider. In der Amidobenzoëssäure ist der dem Carboxyl zugehörige Wasserrest durch NH_2 substituirt, in der Oxybenzaminsäure dagegen das dem Phenolrest zugehörige Hydroxyl. Je nachdem in den zweiatomigen Monocarbonsäuren das eine oder das andere Hydroxyl durch NH_2 ersetzt wird, erhalten wir Amide, oder Aminsäuren. Letztere enthalten noch den Wasserrest der Carboxylgruppe, erstere nicht mehr.

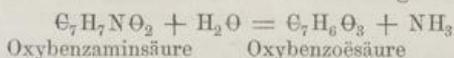
Oxybenz-
aminsäure.

Die Oxybenzaminsäure bildet sich beim Kochen der wässrigen Lösung des Salpetersäure-Diazobenzamids nach der Gleichung:



Sie krystallisirt in weissen Säulen oder Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

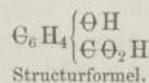
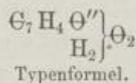
Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Oxybenzaminsäure in Oxybenzoësäure und Ammoniak nach der Gleichung:



Bei der Behandlung mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung liefert sie keine Diazoverbindung, sondern geht unter Stickstoffentwicklung sofort in Oxybenzoësäure über. Ueber die Salze der Oxybenzaminsäure liegen keine besonderen Angaben vor.

Paraoxybenzoësäure.

(Dracylsäure.)



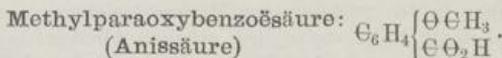
Paraoxy-
benzoë-
säure.

Die Paraoxybenzoësäure, die dritte der isomeren zweiatomigen Monocarbonsäuren der Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden und bei 210° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt die Säure unzersetzt. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem, in Alkohol und Aether.

Mit 1 At. Metall giebt sie leicht lösliche Salze, mit 2 At. Metall schwer lösliche und unbeständige.

Wenn man Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man die der Amidobenzoësäure isomere Amidoparaoxybenzoësäure oder Amidodracylsäure. Diese verwandelt sich bei der Behandlung mit salpetriger Säure in wässriger Lösung genau so wie die Amidobenzoësäure in Paraoxybenzoësäure oder Dracylsäure. Die Paraoxybenzoësäure entsteht ausserdem beim Schmelzen von manchen Harzen und von Tyrosin mit Aetzkali, sowie beim Erwärmen von Anissäure mit Jodwasserstoff, oder beim Schmelzen derselben mit Aetzkali.

Von Derivaten der Paraoxybenzoësäure heben wir hervor:

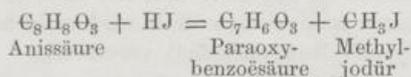


Methylpara-
oxybenzoë-
säure (Anis-
säure).

Wie die Formel ausdrückt, ist die Anissäure Paraoxybenzoësäure, in wel-

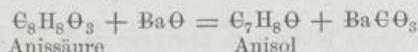
cher der Wasserstoff des dem Phenolreste zugehörigen Hydroxyls durch Methyl substituirt ist. Damit stimmt in der That ihr ganzes Verhalten.

Die Anissäure krystallisirt in farb- und geruchlosen langen Nadeln, wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 175° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Erwärmt man sie mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so spaltet sie sich in Paraoxybenzoësäure und Methyljodür:



Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Paraoxybenzoësäure über.

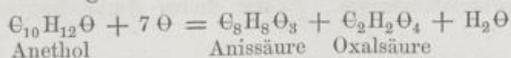
Bei der Destillation mit kaustischem Baryt liefert sie unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenylmethyläther):



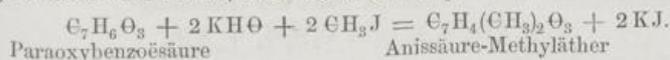
Die Anissäure liefert meist gut krystallisirende Salze mit 1 At. Metall, von welchen die mit alkalischer Basis leicht löslich sind.

Auch die Methyl- und Aethyläther der Anissäure sind dargestellt.

Die Anissäure ist eines der Oxydationsproducte, welche man durch Bildung und Darstellung: Einwirkung von Salpetersäure auf das Stearopten (den festen Theil) des Anisöls: des Oels durch Destillation der Samen von *Pimpinella Anisum* mit Wasser gewonnen, erhält. Auch aus dem Sternanisöl (von *Ilicium anisatum*), dem Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*) und Esdragonöl (von *Artemisia Dracunculus*) kann die Anissäure bei gleicher Behandlung gewonnen werden. Das Stearopten des Anisöles: Anethol ist nach der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ zusammengesetzt. Am besten erhält man die Anissäure durch Behandlung des Anethols mit einem Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wobei neben Anissäure Oxalsäure gebildet wird:



Auch auf synthetischem Wege lässt sich Anissäure gewinnen und durch Synthese. zwar durch Erwärmen von Paraoxybenzoësäure, Kali und Methyljodür in zugeschmolzenem Rohre, nach der Gleichung:



Es entsteht demnach bei dieser Reaction der Methyläther der Anissäure.

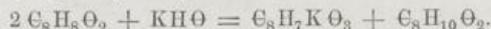
Man erhält auch Anissäure durch Oxydation des Cresol-Methyläthers mit Chromsäure.

Die Anissäure ist der Cresotinsäure und Mandelsäure isomer.

Aldehyd der Methylparaoxybenzoësäure: $C_6H_4 \begin{cases} \Theta \Theta H_3 \\ \Theta \Theta H \end{cases}$
(Anisylige Säure)

Anisylige
Säure.

Gelbes, aromatisch riechendes Liquidum von brennendem Geschmack, welches an der Luft rasch nachdunkelt. Es 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 es in Anissäure über, durch weingeistiges Kali wird es in anissaures Kali und Anisalkohol (Oxymethylbenzylalkohol) verwandelt:



Anisalkohol.

Der Anisalkohol: $C_8H_{10}\Theta_2$, das einzige Beispiel eines Alkohols mit sauerstoffhaltigem Radical, ist krystallisirbar, leicht schmelzbar und siedet bei 248°. Durch oxydirende Agentien geht er in Anisaldehyd und Anissäure über.

Die anisylige Säure bildet sich übrigens auch bei der Oxydation des Anisöls mit verdünnter Salpetersäure.

Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht sie krystallisirte Verbindungen ein. Oxydirende Agentien verwandeln sie in Anissäure.

Weitere
Anissäure-
derivate.

Von Anissäurederivaten sind ausserdem das Anisylchlorür, das Anhydrid, mehrere Amide und Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsderivate dargestellt, ferner zwei Sulfonsäuren: Anissulfonsäure und Anisdisulfonsäure und Amidoanissäure. Sie bieten kein weiteres Interesse dar.

Amidoparaoxybenzoësäure: $C_6H_4 \begin{cases} \Theta H \\ \Theta \Theta_2 NH_2 \end{cases}$
(Paraoxybenzamid)

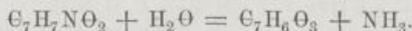
Amidopara-
oxybenzoë-
säure.

Diese der Amidobenzoësäure isomere Verbindung unterscheidet sich von ersterer durch Krystallform und das Verhalten bei der Einwirkung substituierender Agentien wie Brom und Salpetersäure. Man erhält sie aus Paranitrobenzoësäure, oder Nitrodracylsäure bei der Behandlung mit Schwefelammonium. Ausser dieser Amidodracylsäure ist auch

Oxydracylaminsäure: $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ \Theta \Theta_2 H \end{cases}$

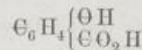
Oxydracyl-
aminsäure.

dargestellt. Sie zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Oxydracylsäure (Paraoxybenzoësäure) und Ammoniak nach der Gleichung:



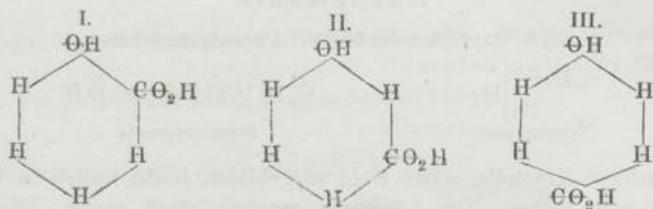
Den drei isomeren Säuren:

Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure, kömmt dieselbe Structurformel



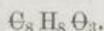
zu und ebenso ihren parallel gehenden Derivaten. Es kann daher die Isomerie nur darin begründet sein, dass die relative Stellung der Seitenketten zum

Benzolkern eine verschiedene ist, wie dies durch nachstehende schematische Darstellung anschaulich gemacht werden soll.



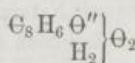
Welche dieser Structur jeder der drei Säuren zukömmt, ist unermittelt.

Säuren von der Formel:

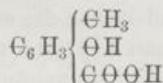


Es sind zwei derselben mit Sicherheit bekannt: Cresotinsäure und Mandelsäure. Erstere ist unzweifelhaft der Salicylsäure homolog, letztere das erste bekannte Glied einer anderen homologen Reihe.

Cresotinsäure.



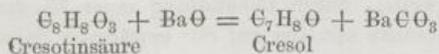
Typenformel.



Structurformel.

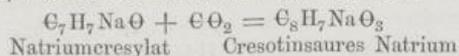
Wohlausgebildete prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 153°. Eisenchlorid erzeugt in ihren Auflösungen dieselbe intensiv violette Färbung, wie in Auflösungen der Salicylsäure.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cresol:



Die Salze der Cresotinsäure sind nicht untersucht.

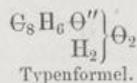
Die Cresotinsäure ist bisher nur auf dem Wege der Synthese dargestellt und zwar ganz analog der Salicylsäure, indem man Kohlensäure in Cresol einleitet, während sich Natrium darin auflöst.



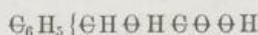
Derivate der Cresotinsäure sind noch nicht dargestellt.

Mandelsäure.

Syn. Oxyalphantholylsäure. Phenylglycolsäure.



Typenformel.



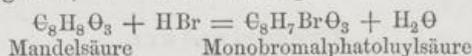
Structurformel.

Mandel-
säure (Oxy-
alphantholyl-
säure).

Farblose Krystalle, selten wohl ausgebildet, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer. Die Säure ist leicht schmelzbar und bildet mit 1 At. Metall neutrale Salze, welche sich zum Theil in Wasser und Alkohol lösen.

Beim Erwärmen mit Salpetersäure zerfällt die Mandelsäure in Benzoësäure und Kohlensäure. Beim Kochen mit Braunstein entwickelt sich ebenfalls reichlich Kohlensäure und Bittermandelöl destillirt über. Auch durch Chlor bei Gegenwart von Wasser wird sie in Benzoësäure und Kohlensäure verwandelt.

Erhitzt man Mandelsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr, so bildet sich Monobromalphantholylsäure (Phenylbromessigsäure) nach der Gleichung:



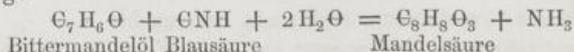
Mandelsäure

Monobromalphantholylsäure

Behandelt man die erhaltene bromhaltige Säure mit Natriumamalgam, so erhält man Alphantholylsäure. Es verhält sich demnach die Mandelsäure zur Alphantholylsäure wie die Glycolsäure zur Essigsäure, es kann die Alphantholylsäure als Phenylessigsäure, die Mandelsäure als Phenylglycolsäure bezeichnet werden.

Man erhält die Mandelsäure aus dem Amygdalin, einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glucoside (s. unten), durch Kochen mit Salzsäure und Extraction des Productes mit Aether.

Man erhält sie aber auch durch Synthese und diese lässt über ihre Structur keinen Zweifel, durch Behandlung einer Mischung von Bittermandelöl und Blausäure mit bis auf 80° erwärmter Salzsäure, nach der Gleichung:



Bittermandelöl

Blausäure

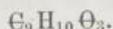
Mandelsäure

Die zur Oxyalphantholylsäure zugehörige Amidosäure ist wahrscheinlich die wenig studirte

Amido-
tolylsäure.

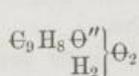
welche man bei der Reduction der Nitrotolylsäure mit Schwefelammonium erhält. Sie verhält sich der Amidobenzoësäure analog und liefert namentlich Diazverbindungen.

Säuren von der Formel:

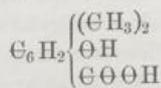


Mehr oder weniger genau gekannt sind nicht weniger wie sechs:
Xyletinsäure, Phloretinsäure, Phenylmilchsäure, Melilot-
säure, Tropasäure und Hydroparacumarsäure.

Xyletinsäure.



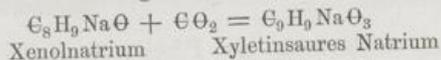
Typenformel.



Strukturformel.

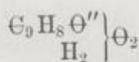
Nach ihrer Bildungsweise und Abstammung muss die Xyletinsäure <sup>Xyletin-
säure.</sup> als der wahre Homologe der Salicylsäure und Cresotinsäure betrachtet werden. So wie man in der Salicylsäure den Phenolrest $C_6H_4(OH)$, in der Cresotinsäure den Cresolrest $C_7H_6(OH)$ annehmen muss, so ist in der Xyletinsäure der Xylylphenol- oder Xenolrest $C_8H_8(OH)$ enthalten.

Man erhält die Xyletinsäure nämlich aus dem synthetisch darge-
stellten Xenol, $C_8H_8(OH)_2OH$, durch Behandlung mit Natrium und
Kohlensäure nach der Gleichung:

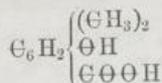


Die Xyletinsäure bildet farblose Krystalle, die bei 155° schmelzen
und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Säure löst sich
in heissem Wasser leichter wie in kaltem und ihre Lösungen werden
durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ihre Salze krystallisiren. Sie sind
aber wie die Säure selbst noch wenig gekannt.

Phloretinsäure.

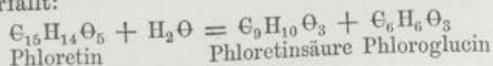


Typenformel.



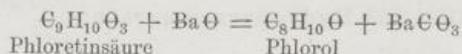
Strukturformel.

Diese der Xyletinsäure gleich zusammengesetzte und sich ihr sehr <sup>Phloretin-
säure.</sup> ähnlich verhaltende Säure steht wahrscheinlich zu dem Phlorol (Iso-Mon-
oxyxylyl) in derselben Beziehung, wie die Xyletinsäure zum Xenol.
Wahrscheinlich liegt hier ein Fall feiner, auf der relativen Stellung der
Seitenketten zum Benzolrest beruhender Isomerie vor. Die Phloretinsäure
entsteht beim Kochen von Phloretin (s. w. unten) mit Kali- oder Baryt-
hydrat, wobei das Phloretin unter Wasseraufnahme in Phloretinsäure und
Phloroglucin zerfällt:



Lange farblose Prismen, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, schwieriger in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen grün.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Phlorol:

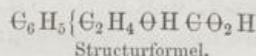
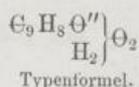


Sie liefert mit 1 At. Metall neutrale, mit 2 At. Metall basische, denen der basischen Salicylsäure ähnliche Salze.

Derivate
derselben.

Von der Phloretinsäure sind mehrere Derivate dargestellt, so das Chlorür, die Amidosäure, eine Sulfonsäure, sodann Aethyl-, Amyl- und Acetyl-Phloretinsäure, Phloretinsäurederivate, in welchen der dem Phlorolreste zugehörige Hydroxylwasserstoff durch Aethyl-, Amyl und Acetyl substituiert ist, ferner einige Chlor-, Brom- und Nitroderivate.

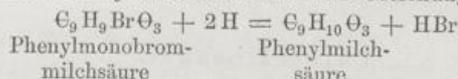
Phenylmilchsäure.



Phenyl-
milchsäure

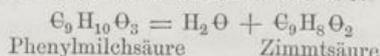
Diese Säure entsteht aus der Phenylmonobrommilchsäure: $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_3$, die man aus Dibromzimmtsäure: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$, durch Behandlung mit kochendem Wasser, so wie durch directe Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure erhält (vgl. S. 515).

Behandelt man Phenylmonobrommilchsäure mit Natriumamalgam, so erhält man die Phenylmilchsäure nach der Gleichung:

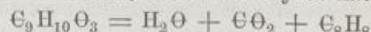


liefert beim
Erhitzen
Wasser und
Zimmtsäure

Weisse, krystallinische Masse, bei 93° bis 94° schmelzend. Auf 180° erhitzt, zerfällt sie in Wasser und Zimmtsäure:



Rasch noch stärker erhitzt, liefert sie Styrol nach der Gleichung:



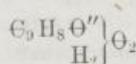
In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, in heissem leichter wie in kaltem. Ihre Salze krystallisiren.

und ist der
Mandel-
säure ho-
molog.

Die Phenylmilchsäure ist der Mandelsäure homolog. Sie ist Milchsäure, in welcher 1 At. H durch Phenyl C_6H_5 substituiert ist. Ob sie der Aethyliden- oder der Aethylenmilchsäure entspricht, ist nicht entschieden.

Melilotsäure.

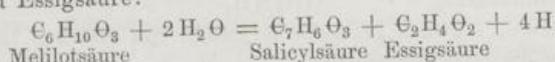
Syn. Hydrocumarsäure.



Typenformel.

Structur unbekannt.

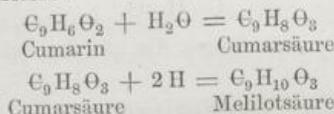
Grosse, wasserklare, dem Arragonit ähnliche Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 82° C. schmelzend, bei stärkerem Erhitzen in Anhydrid übergehend. Die Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und werden durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Mit Aetzkali geschmolzen, zerfällt sie unter Wasserstoffentwicklung in Salicylsäure und Essigsäure:



Die Melilotsäure bildet mit 1 At. Metall neutrale, gewöhnlich leicht krystallisirbare und dann in Wasser lösliche Salze.

Die Melilotsäure ist im Steinklee (*Melilotus* off.) an Cumarin gebunden enthalten und wird aus dieser Verbindung in das Bleisalz verwandelt, welches mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die freie Säure liefert.

Man erhält sie aber auch aus dem Cumarin: $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$, welches durch Wasseraufnahme zunächst in Cumarsäure übergeht, die aber durch Addition von 2 H bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrocumarsäure (Melilotsäure) liefert:

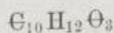


Zu den Säuren der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ zählen endlich noch:

Tropasäure. Diese Säure bildet sich neben Atropa- und Isatropasäure bei der Behandlung des Alkaloids aus *Atropa Belladonna* (Atropin), mit rauchender Salzsäure. Sie verhält sich im Allgemeinen den übrigen Säuren der Reihe entsprechend, ist aber noch sehr wenig studirt. Durch Austritt von 1 Mol. Wasser geht sie in Atropa- oder Isatropasäure über (S. 517).

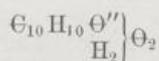
Hydroparacumarsäure: wurde bei der Behandlung der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure mit Natriumamalgam erhalten. Die Säure bildet kleine bei 125° schmelzende in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Sie ist im Uebrigen noch wenig studirt.

Ueber die Structur der letzten drei Säuren liegen bislang noch keine so sichere Anhaltspunkte vor, um eine Structurformel aufstellen zu können. Von der Formel:

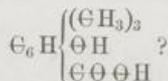


ist nur eine Säure und auch diese sehr unvollkommen gekannt, die

Oxycuminsäure.



Typenformel.

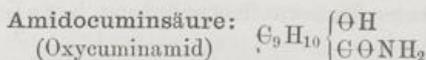


Structurformel.

Oxycumin-
säure.

Bräunlich-gelbe Prismen, wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Giebt mit Basen krystallisirbare Salze.

Die Oxycuminsäure wird ebenso aus Amidocuminsäure erhalten, wie die Oxybenzoësäure aus Amidobenzoësäure.

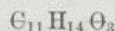
Amidocu-
minsäure.

Tafelförmige, schwach gelbliche Krystalle von gleichen Lösungsverhältnissen wie die Oxycuminsäure.

Bei der Destillation mit Aetzbaryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cumidin, durch salpetrige Säure in wässriger Lösung in Oxycuminsäure, mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung liefert sie Diazoverbindungen.

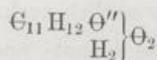
Man erhält die Amidocuminsäure durch Behandlung von Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium, analog den übrigen aromatischen Amiden.

Von der Formel:

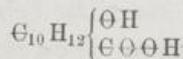


kennt man ebenfalls nur eine Säure, die mit der Salicylsäure homologe

Thymotinsäure.



Typenformel.

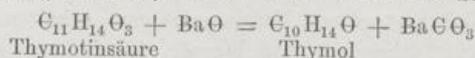


Structurformel.

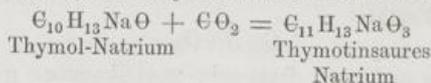
Thymotin-
säure.

Kleine, farblose, seidengänzende Kryställchen, unlöslich in kaltem, schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 120° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

Mit Aetzbaryt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Thymol:



Ihre Salze sind noch wenig untersucht. Man erhält die Thymotinsäure synthetisch, ebenso wie die übrigen wahren Homologen der Salicylsäure, durch Behandlung von Thymol mit Natrium und Kohlensäure:

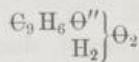


Wasserstoffärmere Säuren von der allgemeinen Formel:

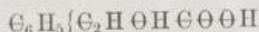


Zu diesen zählen: Cumarsäure, Paracumarsäure und Phenyl-
oxyacrylsäure. Alle diese Säuren sind nur sehr unvollständig stu-
dirt und einander isomer. Wir beginnen mit derjenigen, über deren
Structur noch die meisten Anhaltspunkte gegeben sind, der

Phenylxyacrylsäure.

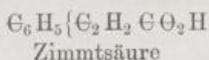


Typenformel.

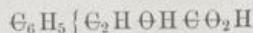


Structurformel.

Der oben gegebenen Structurformel entsprechend erscheint die Phenyl-
oxyacrylsäure als Phenylacrylsäure (Zimmtsäure), in welcher 1 At. H
der Gruppe $C_2 H_2$ der Seitenkette durch $O H$ ersetzt ist: Phenylxy-
acrylsäure.

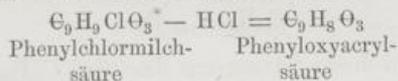


Zimmtsäure



Phenylxyacrylsäure

Man erhält die Phenylxyacrylsäure bei der Behandlung von Phenyl-
chlormilchsäure mit weingeistiger Kalilösung, wobei das Chlor der gechlorten
Säure mit 1 At. H als Salzsäure austritt:



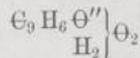
Phenylchlormilch-
säure

Phenylxyacryl-
säure

Die Säure ist sehr unbeständig und in freiem Zustande noch nicht
in genügender Reinheit dargestellt. Oelige, bei 0° krystallinisch erstar-
rende Flüssigkeit.

Ihre Salze mit 1 At. Metall krystallisiren leicht.

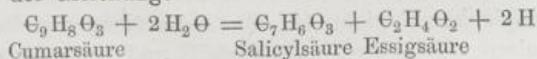
Cumarsäure.



Man erhält diese Säure aus dem Cumarin, indem man dasselbe mit Cumarsäure.
starker Kalilauge kocht. Das Cumarin geht dabei unter Aufnahme von
1 Mol. Wasser in Cumarsäure über (vgl. oben S. 534).

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

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie unter Wasserstoffentwicke-
lung in Salicylsäure über. Daneben wird wahrscheinlich Essigsäure ge-
bildet nach der Gleichung:



Cumarsäure

Salicylsäure Essigsäure

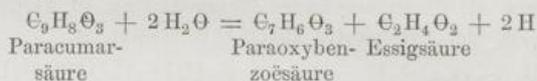
Die cumarsauren Salze sind noch wenig studirt, weitere Derivate nicht bekannt.

Paracumar-
säure.

Paracumarsäure. Diese der Cumarsäure isomere Säure erhält man aus der Aloë durch Kochen der wässrigen Lösung derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Sie steht zur Paraoxybenzoësäure in einem ähnlichen Verhältnisse wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

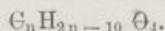
Die Paracumarsäure krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, am Leichtesten in warmem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 179° und liefert lösliche, leicht krystallisirbare Salze mit 1 At. Metall.

Durch Salpetersäure wird sie in Trinitrophenol, durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure verwandelt. Es ist wahrscheinlich, dass dabei Essigsäure gebildet wird und die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

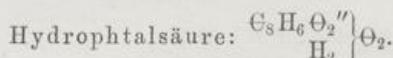


Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

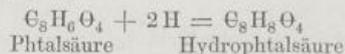


Man kennt von diesen Säuren nur das Glied $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, welches durch zwei isomere Säuren, beide wenig studirt: Hydrophthalsäure und Hydroterephthalsäure vertreten ist.



Hydrophthal-
säure.

Man erhält diese Säure durch Behandlung von Phtalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*:



Tafelförmige Krystalle, die bis auf 200° erhitzt werden können, ohne zu schmelzen, oder sich sonstwie zu verändern, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem und in Alkohol, wenig löslich in Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer.

Die Hydrophthalsäure liefert beim Erhitzen über 200° Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol, Wasserstoff und Kohlensäure, beim Erwärmen mit Phosphorchlorid Benzoylchlorür, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Phtalsäureanhydrid, Benzoësäure und Phtalsäure. Brom liefert ebenfalls Benzoësäure, ebenso schmelzendes Kalihydrat und verdünnte Salpetersäure.

Die Hydrophthalsäure giebt bei der Behandlung mit Basen zwei Reihen von Salzen: saure (mit 1 At. Metall) und neutrale (mit 2 At.

Metall). Die sauren krystallisiren im Allgemeinen leichter, wie die neutralen.

Hydroterephtalsäure, isomer der vorigen, bildet sich bei der Behandlung der Terephtalsäure mit Wasserstoff *in statu nascendi*. Sie ist kaum gekannt.

Hydroterephtalsäure.

Säuren von der allgemeinen Formel:



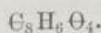
Hierher gehören die Säuren der Formeln:



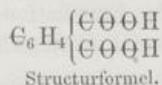
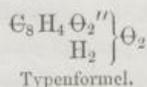
Ersterer Formel entsprechen drei Säuren: Phtalsäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure.

Letzterer Formel entsprechen: Insolinsäure, Mesidinsäure, Uvitinsäure, Isumvitinsäure. Die Uvitinsäure scheint aber mit Mesidinsäure identisch zu sein.

Säuren von der Formel:



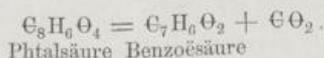
Phtalsäure.



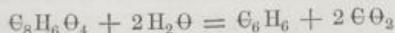
Die Phtalsäure bildet sich bei der Behandlung des Naphthalins mit verschiedenen oxydirenden Agentien, sowie beim Kochen des Alizarins und Purpurins (s. Krappfarbstoffe) mit Salpetersäure.

Weisse Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie und zerfällt dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid: $C_8 H_4 O_3$, lange seideglänzende Nadeln, die bei 128° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Beim Kochen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in Phtalsäure über.

Bei mässigem Erhitzen mit Kalk zerfällt sie in Benzoësäure und Kohlensäure:



Bei der Destillation mit Kalk oder Baryt zerfällt sie in Benzol und Kohlensäure:

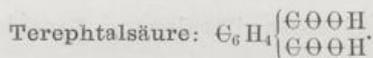


Mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, geht die Phtalsäure in Hydrophtalsäure über, indem 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden.

Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl. Auch wenn man ein Gemenge von phtalsaurem und ameisensaurem Kalk erhitzt, erhält man Bittermandelöl neben Benzol.

Die Phtalsäure ist eine zweibasische Säure und liefert mit 2 At. Metall neutrale, mit 1 At. Metall saure, zum Theil krystallisirbare und lösliche Salze.

Von Derivaten sind ausser den bereits oben erwähnten, Nitrophtalsäure, Dichlor- und Trichlorphtalsäure, das Ammoniaksalz der Phtalaminsäure und Phtalimid: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2'' \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ dargestellt.



Terephtal-
säure.

Diese Säure wurde zuerst bei der Oxydation des Terpentins durch Salpetersäure erhalten. Sie ist aber ein Oxydationsproduct zahlreicher, dem Benzol homologer Kohlenwasserstoffe, wie wir bereits entwickelt haben, sowie des Cuminols und der Cuminsäure.

Weisses Pulver, oder papierähnliche, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser unzersetzt daraus abscheidbar. Sublimirt beim Erhitzen unzersetzt, ohne ein Anhydrid zu bilden.

Bei der Destillation über Aetzbaryt zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Benzol.

Die Salze der Terephtalsäure sind schwierig darstellbar, nur jene mit Alkalimetallen in Wasser löslich.

Von Derivaten kennt man das Chlorür, das Amid und Nitroterephtalsäure, welche bei der Behandlung mit Schwefelammonium in Amidoterephtalsäure übergeführt wird.

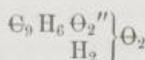
Isophtal-
säure.

Isophtalsäure entsteht bei der Behandlung des Isoxylols: C_8H_{10} , eines bei der Destillation von Mesityl (Mesitylen) mit Kalk erhaltenen Kohlenwasserstoffs mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Diese Säure krystallisirt aus siedendem Wasser in zolllangen Nadeln und löst sich auch in Alkohol, wodurch sie sich von der Terephtalsäure unterscheidet. Von der Phtalsäure unterscheidet sie sich durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der Salze.

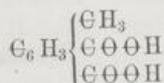
Säuren von der Formel:



Mesidinsäure.



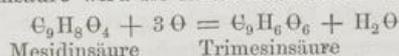
Typenformel.



Structurformel.

Die Mesidinsäure entsteht neben Trimesinsäure bei vorsichtig geleiteter Oxydation der Mesitylsäure aus Mesityl (Mesitylen) (vgl. S. 478). Auch bei der Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure wird sie gebildet. Diese Säure scheidet sich aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in weniger gut ausgebildeten Krystallgruppen aus. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch kaltes Wasser abgeschieden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 287°.

Durch Chromsäure wird sie in Trimesinsäure verwandelt:



Sie ist eine starke zweibasische Säure. Ihre Salze sind zum Theil krystallisirbar und nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich.

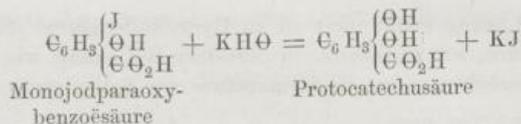
Mit Mesidinsäure wahrscheinlich identisch ist die

Uvitinsäure. Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Baryt auf Brenztraubensäure: $C_9H_4O_8$, neben anderen Producten (Uvitonsäure und Oxalsäure).

Weisses, in kaltem und heissem Wasser sehr wenig lösliches krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und Aether, bei 287° schmelzend, stärker erhitzt, unzersetzt sublimirend. Liefert wie die Mesidinsäure bei der Oxydation Trimesinsäure. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure und Toluol. Auch die Salze zeigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. beinahe vollkommene Uebereinstimmung.

Isuvitinsäure. Diese der Uvitinsäure ähnliche Säure ist eines der Producte, welche bei der Behandlung von Gummigutt mit schmelzendem Aetzkali auftreten. Sie bildet dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind die gewöhnlichen der aromatischen Säuren. Die Säure schmilzt bei etwa 160°. Die Salze sind wenig untersucht. Neben Isuvitinsäure wird beim Schmelzen von Gummigutt mit Kali auch Brenzweinsäure gebildet.

Insolinsäure. Diese Säure wurde bei der Oxydation von Cuminsäure, Cuminol, oder auch wohl Cymol durch Chromsäure erhalten und eine bei der Behandlung von Xylylsäure (s. d. S. 510) mit Chromsäure erhaltene Säure scheint damit identisch zu sein. Sie gleicht sehr der Terephthalsäure, ist in hoher Temperatur zum Theil unzersetzt sublimir-



Oxysalicylsäure. Diese der Protocatechusäure isomere Säure bildet sich bei Einwirkung von Aetzkali auf Monojodsalicylsäure nach der oben gegebenen Formelgleichung. Diese Säure bildet stark glänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief königsblau gefärbt. Ihre Salze sind sehr unbeständig. Die Säure schmilzt bei 193° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und ein Gemenge von Brenzkatechin und Hydrochinon.

Hypogallussäure. Diese den beiden obigen ebenfalls isomere Säure entsteht, wenn Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf Hemipinsäure (ein Zersetzungsproduct des Narcotins) einwirkt. Ihre Lösungen färben sich mit Eisenchlorid blau, welche Farbe durch Ammoniak in Blutroth übergeht. Beim Erhitzen zerfällt sie ebenfalls in Kohlensäure und Brenzkatechin oder Hydrochinon.

Der Formel $C_9H_{10}\Theta_4$ entsprechen und sind dieser Formel nach, den soeben besprochenen Säuren homolog:

Umbellsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon entstehend. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind jene der aromatischen Säuren. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid grün gefärbt. Sie reducirt edle Metalloxyde, ist an der Luft namentlich in alkalischer Lösung sehr veränderlich und giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin. Ihre Salze sind amorph.

Hydrokaffeesäure. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaffeesäure. Sie ist krystallisirbar, ihre wässerigen Lösungen reduciren Kupfer- und Silberoxydsalze, werden durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt und ihre alkalischen Lösungen bräunen sich an der Luft.

Der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}\Theta_4$ entsprechen:

Kaffeesäure: $C_9H_8\Theta_4$, welche sich bei der Einwirkung kochender Kalilauge auf den Gerbstoff der Kaffeebohnen bildet, stellt gelbliche Krystalle des monoklinoëdrischen Systems dar. Ihre Lösungen verhalten sich im Allgemeinen jenen der obigen Säuren ähnlich. Beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie in Protocatechusäure und Essigsäure, bei der trockenen Destillation liefert sie Brenzkatechin. Natriumamalgam

in wässriger Lösung verwandelt sie in Hydrokaffeesäure. Sie steht zur Protocatechusäure, wie es scheint, in derselben Beziehung wie die Zimmtsäure zur Benzoësäure, oder die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Hierher gehören noch:

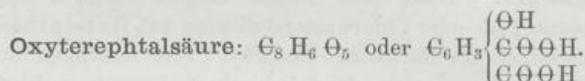
Ferula- Ferulasäure: $C_{10}H_{10}O_4$, im Schleimharze *Asa foetida* enthalten und

und Euge- Eugetinsäure: $C_{11}H_{12}O_4$, durch Behandlung von Eugensäure tinsäure. mit Natrium und Kohlensäure dargestellt (vgl. w. u.).

Als

Dreiatomige Dicarbonsäure

kann angesprochen werden die wenig gekannte



Oxytereph-
thalsäure.

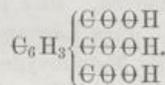
Diese Säure entsteht bei der Behandlung der Amidoterephthalsäure in wässriger Lösung mit salpetriger Säure. Ihre Salze sind krystallisierbar, ihre weiteren Eigenschaften nicht beschrieben.

Als wohlcharakterisirte dreiatomige Tricarbonsäure erscheint die bereits öfter erwähnte

Trimesinsäure.



Empirische Formel.



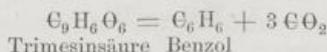
Structurformel.

Trimesin-
säure.

Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Mesitylsäure (vgl. S. 478) mit Chromsäure. Sie ist die dem Trimethylbenzol entsprechende Tricarbonsäure.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen durchsichtigen harten Prismen, in Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich leicht, auch in kaltem Wasser ist sie nicht unlöslich. Sie schmilzt erst über 300°.

Mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, zerfällt sie in Kohlensäure und Benzol:



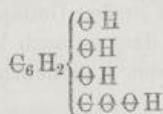
Die Trimesinsäure ist entschieden dreibasisch und liefert mit 3 At. Metall zum Theil krystallisirbare und lösliche, zum Theil unlösliche amorphe Salze.

Als vieratomige Monocarbonsäure erscheint die

Gallussäure.

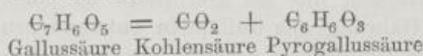


Empirische Formel.



Structurformel.

Die Gallussäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und löst sich in Alkohol und Aether ebenfalls leicht auf. Die Lösungen reagiren sauer und haben einen schwach sauren Geschmack, der zugleich zusammenziehend herbe ist. Leimlösung fällt Gallussäure nicht, letztere giebt aber mit Eisenoxydsalzen eine tief-blaue Färbung. Bis auf 210° bis 215° C. erhitzt, zersetzt sie sich vollständig und zerfällt in Kohlensäure und Pyrogallussäure (Trioxycen-Gallussäure.zol), welche letztere sublimirt:



zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure u. Pyrogallussäure.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Gallussäure gelöst, auf Zusatz von Wasser schlägt sich ein rothes körnig-krystallinisches Pulver nieder, Rothgallussäure: $C_7H_4O_4$.

Bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber geht die Gallussäure unter Abscheidung von metallischem Silber durch Oxydation in Gerbsäure über. Durch Arsensäure dagegen wird sie in Ellagsäure verwandelt.

Lässt sich in Gerbsäure verwandeln.

Behandelt man Gallussäure mit Acetylchlorid, so tritt Salzsäure aus und es werden je nach den Modalitäten der Einwirkung 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Acetyl ersetzt.

Eine derartige Verbindung $C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$ ist krystallisirbar.

Mit 1, 2, 3 und auch mit 4 At. Metall bildet die Gallussäure wenig beständige Salze. Bei vorhandener überschüssiger Basis, namentlich überschüssigem Alkali, ziehen die gallussauren Salze rasch Sauerstoff aus der Luft an und färben sich nacheinander gelb, grün, blau, roth und braun unter Bildung von humusähnlichen Stoffen. Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reducirt. Hierauf beruht die Anwendung der Gallussäure in der Photographie.

Es ist auch eine Brom- und eine Dibromgallussäure: $C_7H_5BrO_5$ und $C_7H_4Br_2O_5$ dargestellt.

Die Gallussäure ist in geringer Menge in den Galläpfeln, ferner in den Mangokörnern (*Mangifera indica*), in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), in den Früchten der *Caesalpinia coriaria*, im Sumach, in einem Divi-Divi genannten Handelsgerbstoff und in mehreren anderen Pflanzen, der Rhabarberwurzel u. s. w. nachgewiesen. Die Gal-

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

lussaure entsteht bei der Spaltung der Gerbsäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, durch Kochen der durch Zutritt der Luft noch nicht veränderten Gerbsäurelösung mit kaustischen Alkalien, endlich durch die Wirkung eines in den Galläpfeln enthaltenen Ferments. Wahrscheinlich ist es endlich, dass sie auch bei der Behandlung von Dijodsalicylsäure mit kohlensaurem Kali neben anderen Producten in geringer Menge entsteht.

Lässt man mit Wasser befeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20° bis 30° C. bei Zutritt von Luft stehen, so geht die Gerbsäure allmählich in Gallussaure über. Aus dem, nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande, erhält man die Gallussaure durch Auskochen mit Wasser.

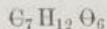
Ellagsäure: $C_{14}H_6O_8$.

Ellagsäure.

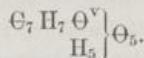
Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug, auch aus einem kalten Auszug von Eichenrinde als gelbes Pulver ab und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussaure beigemischt. Aus Gallussaure entsteht sie durch Oxydation mittelst Arsensäure ($2(C_7H_6O_5) + O = C_{14}H_6O_8 + 3H_2O$). Die Ellagsäure macht ferner den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmconcretionen einer persischen Ziegenart aus. Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, ohne Geschmack, welches in Wasser und Alkohol nur sehr wenig löslich ist, sich aber in Alkalien mit intensiv gelber Farbe auflöst. Auch in Schwefelsäure ist sie ohne Zersetzung löslich. Die krystallisirte Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sie beim Erhitzen auf 100° C. verliert. Stärker erhitzt wird sie zersetzt. Alkalische Auflösungen der Ellagsäure färben sich unter Oxydation derselben allmählich blutroth. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau.

Als fünfatomige Monocarbonsäure gehört vielleicht hierher die

Chinasäure.



Empirische Formel.



Typenformel.

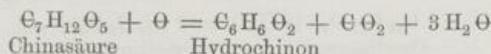
Chinasäure.

Diese Säure kommt an Kalk und an organische Basen gebunden in verschiedenen Chinarinden, ausserdem aber auch im Heidelbeerkraute und in den Kaffeebohnen in nicht unbedeutender Menge vor.

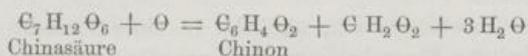
Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, bei 155° schmelzend. In höherer Temperatur wird sie in Chinid: $C_7H_{10}O_5$, das Anhydrid verwandelt, bei

noch stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Benzoësäure, Phenol, Benzol, Brenzkatechin und Hydrochinon.

Bleisuperoxyd verwandelt sie unter Abspaltung von Kohlensäure in Hydrochinon:



Mit Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Chinon und Ameisensäure:



Jodwasserstoff verwandelt sie in Benzoësäure, Phosphorchlorid in Chlorbenzoylchlorid: $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClC}\Theta\text{Cl}$, beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie Protocatechusäure.

Innerlich genommen erscheint sie im Harn als Hippursäure wieder.

Von ihren Salzen sind die mit 1 At. Metall besonders leicht darstellbar.

Zu den aromatischen Säuren stehen jedenfalls in sehr naher Beziehung die sogenannten

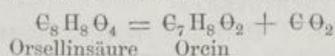
Flechtensäuren.

Sie kommen in den sogenannten Farbstoffflechten (*Lecanora-* und *Variolaria*-arten) entweder fertig gebildet vor, oder entstehen daraus auf mehrfache Weise. Bei der Behandlung mit Alkalien, ja wohl auch schon durch blosses Kochen mit Alkohol oder Wasser, zerfallen sie in eine einfachere Säure und in einen zweiten Körper, der selbst wieder eine Säure, oder aber ein indifferenten Körper ist. Einer der gewöhnlichsten durch solche Spaltungen entstehenden Körper ist die Orsellinsäure, die aber selbst wieder sehr leicht in Orcin und Kohlensäure zerfällt.

Wir erwähnen hier nachstehende Flechtensäuren:

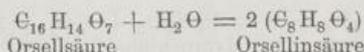
Orsellinsäure: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, ist eins der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt sich durch Chlorkalk vorübergehend violett. An ammoniakhaltiger feuchter Luft färbt sich die Orsellinsäure tief roth. Die Säure ist einbasisch und liefert wohlcharakterisirte Salze.

Der trockenen Destillation unterworfen, oder längere Zeit mit Wasser gekocht zerfällt die Orsellinsäure in Orcin und Kohlensäure:



Orsellsäure: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Diese Säure findet sich in einer südamerikanischen, der *Rocella tinctoria* sehr ähnlichen Flechte. Sie bildet farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, färbt sich mit

Chlorkalk blutroth, aber nur vorübergehend und wird an ammoniakhaltiger Luft prächtig roth. Kocht man die Salze der Orsellsäure längere Zeit mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Orsellinsäure:



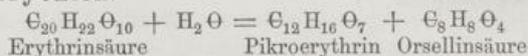
Auch durch Kochen mit Alkohol wird die Orsellsäure in Orsellinsäure verwandelt.

Eine der Orsellsäure sehr ähnliche in einer Varietät von *Rocella tinctoria* enthaltene Säure hat man Betaorsellsäure genannt.

Erythrin-
säure.

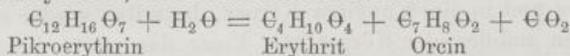
Erythrinsäure: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$. Diese Säure ist ein Bestandtheil einiger Varietäten der *Rocella tinctoria*. Sie krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind und sich an ammoniakhaltiger, feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk wird sie ebenfalls blutroth gefärbt. Sie ist eine nur schwache Säure.

Beim Kochen mit Alkohol oder mit Wasser, noch schneller aber beim Kochen mit Baryhydrat zerfällt die Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin:



Pikroery-
thrin.

Das **Pikroerythrin:** $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$, stellt farblose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, sehr bitter schmeckende Krystalle dar, die sich eben so wie die Erythrinsäure an ammoniakhaltiger Luft roth färben und durch Chlorkalk eine blutrothe Färbung annehmen. Das Pikroerythrin ist indifferent. Mit Wasser, schneller aber mit Aetzbaryt gekocht, zerfällt es in Erythrit, Orcin und Kohlensäure:



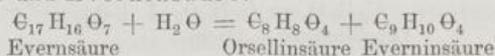
Betaery-
thrinsäure.

In einer Varietät von *Rocella fuciformis* hat man die der Erythrinsäure homologe Betaerythrinsäure: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$, nachgewiesen. Beim Kochen mit Wasser liefert sie Orsellinsäure und Betapikroerythrin: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Beim Kochen mit Barytwasser liefert letztere Erythrit, Betaorecin und Kohlensäure.

Evern-
säure und
Evernin-
säure.

Evernsäure: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$, kommt in einer *Evernia Prunastri* genannten Flechte vor. Kleine gelbe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Evernsäure liefert wohlcharakterisirte Salze.

Beim Kochen mit Alkalien spaltet sie sich unter Wasseraufnahme in Orsellinsäure und Everninsäure:



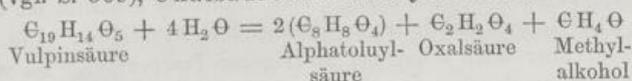
Durch längeres Kochen der Evernsäure mit Alkohol bildet sich Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-Aethyläther, der aber alsbald wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

Everninsäure: $C_9H_{10}O_4$, stellt in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar, die weder durch Chlorkalk, noch an ammoniakhaltiger Luft sich färben. Everninsäure.

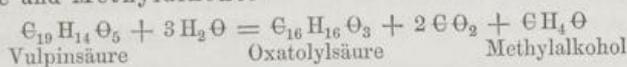
Usninsäure: $C_{18}H_{18}O_7$. Diese Säure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den *Usnea*-Arten. Sie stellt gelbe glänzende Krystallblättchen dar, die unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft roth färben. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert sie Betaorcin: $C_8H_{10}O_2$, einen dem Orcin homologen krystallisirbaren, süssschmeckenden, in Wasser, Weingeist und Aether löslichen, sublimirbaren Körper. Gegen Chlorkalk und Ammoniak verhält sich das Betaorcin wie Orcin. Usninsäure.

Vulpinsäure: $C_{19}H_{14}O_5$. Diese in dem Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) im freien Zustande enthaltene Säure lässt sich durch Behandlung mit Chloroform direct ausziehen und krystallisirt in citronengelben, dicken Prismen. Sie ist einbasisch und liefert meist krystallisirbare Salze. Vulpinsäure.

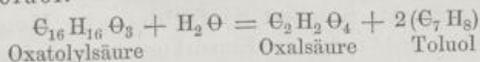
Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphetoluylsäure (vgl. S. 509), Oxalsäure und Methylalkohol:



Beim Kochen mit Kali dagegen liefert sie Oxatolylsäure, Kohlensäure und Methylalkohol:



Oxatolylsäure: $C_{16}H_{16}O_3$, krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 154° schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt sie in Oxalsäure und Toluol: Oxatolylsäure.



Cetrarsäure: $C_{18}H_{16}O_8$. Diese Säure findet sich in der *Cetraria islandica*. Sie stellt nadelförmige, glänzende, intensiv bitter schmeckende Krystalle dar, die in Wasser wenig, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Von ihren Salzen sind die mit Alkalimetallen in Wasser löslich. Cetrarsäure.

Chrysophansäure: $C_{14}H_{20}O_4$. Die Chrysophansäure wurde in einer Flechte: *Parmelia parietina*, aber ausserdem auch in der Rhabarberwurzel, *Rhadii Rhei*, aufgefunden. Sie ist wahrscheinlich auch in den Senesblättern enthalten. Sie krystallisirt in glänzenden, gelben Nadeln, die geschmack- und geruchlos, in Alkohol mit tiefrother Farbe löslich sind. Beim Erhitzen sublimirt sie zum grossen Theil unzersetzt. Mit Alkalien bildet die Säure schön tiefrothe Lösungen. Die Salze werden Chrysophansäure.

aber beim Trocknen violett. Concentrirte Salpetersäure führt die Chrysophansäure in einen rothen Körper über, der sich in Ammoniak mit prachtvoll violetter Farbe auflöst.

Zu den aromatischen Verbindungen sind weiterhin noch Naphtalin und die Derivate des Indigos zu zählen.

N a p h t a l i n



Dieser Kohlenwasserstoff ist ein Product der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe. Er ist in reichlicher Menge im Steinkohlentheer enthalten. Er entsteht überhaupt, wenn kohlenstoffhaltige Körper, auch einfachere, wie Alkohol und Essigsäure, durch glühende Röhren geleitet werden, ja selbst Sumpfgas giebt beim Glühen durch Verzehnfachung des Moleküls eine kleine Menge Naphtalin (vgl. S. 72).

Eigen-
schaften.

Grosse, farblose Krystallblätter von penetrantem, lange haftendem Geruch und brennendem Geschmack. Das Naphtalin schmilzt bei 79° C., siedet bei 212° C. und sublimirt in glänzenden Krystallen. Die Sublimation erfolgt aber auch schon bei niedrigerer Temperatur. So wie die ätherischen Oele, zu denen es gewissermaassen auch gezählt werden kann, geht es bei der Destillation mit Wasser mit den Wasserdämpfen über. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

liefert aus-
serordent-
lich zahl-
reiche, denen
des Benzols
analoge
Derivate.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine überaus grosse Menge von Derivaten. Es verbindet sich direct mit 2 At. Cl und Br, es kann in ihm sämmtlicher Wasserstoff allmählich durch Chlor substituirt werden, so dass als Endproduct der Körper $C_{10}Cl_8$ entsteht; es liefert Nitroderivate: Mono-, Bi- und Trinitronaphtalin, geht unter der Einwirkung energischer Oxydationsmittel in Phtal- und Oxalsäure über, liefert Sulfonsäuren, liefert Aminbasen und Amidoderivate, addirt sich zu unterchloriger Säure zu dem Dichlorhydrin des Naphtenalkohols und verhält sich überhaupt dem Benzol vielfach so analog, dass man nicht daran zweifeln kann, dass das Naphtalin entweder Benzolreste selbst, oder doch jedenfalls einen dem Benzolkern ähnlichen Kohlenstoffkern enthalte ($C_{10}A_8$, worin A Verwandtschafts-Einheit bedeutet). Seine grosse Beständigkeit, die Fähigkeit, hohe Temperaturen auszuhalten, so wie der Umstand, dass es den Benzolderivaten vielfach analoge, ja Benzolderivate selbst liefert, sprechen jedenfalls dafür, dass die Kohlenstoffatome in inniger und mehrfacher Bindung stehen und zwar kann man aus gewissen Reactionen des Naphtalins schliessen, dass zwei Atome Kohlenstoff desselben loser wie die übrigen gebunden sind.

Krappfarbstoffes) betrachtet werden und in der That geben beide Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Allein durch Substitution des Chlors der Chlornaphtalinsäure durch Wasserstoff erhält man kein Alizarin, sondern eine damit nur isomere Substanz.

Naphtylphenol: $C_{10}H_7\{OH$.

Naphtylphenol.

Schmilzt man Naphtalinmonosulfonsäure: $C_{10}H_7\{S\Theta_3H$, mit Aetzkali, so erhält man das dem Phenol entsprechende Naphtylphenol oder Monoxynaphtol.

Feine weisse, bei 86° schmelzende Nadeln, die bei 281° sublimiren.

Behandelt man Naphtalindisulfonsäure: $C_{10}H_6\{2S\Theta_3H$, in gleicher Weise, so bildet sich

Dioxy-naphtol.

Dioxy-naphtol: $C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta H \end{array}\right.$, kleine rhombische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, in alkalischer Lösung sich rasch zersetzend.

Naphtenalkohol: $C_{10}H_8^{IV}\left\{\begin{array}{l} \\ H_4 \end{array}\right\}\Theta_4$.

Naphtenalkohol.

Lässt man auf Naphtalin unterchlorige Säure einwirken, so bildet sich das Dichlorhydrin des vieratomigen Naphtenalkohols $\Theta_2\{C_{10}H_8^{IV}\left\{\begin{array}{l} \\ Cl_2 \\ H_2 \end{array}\right\}$, dieses aber liefert bei der Behandlung mit Alkalien den Naphtenalkohol in farblosen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Prismen. Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt er sich in die nur sehr unvollständig gekannte Naphtoxalsäure: $C_{10}H_8\Theta_6$.

Eine alkoholische Lösung von Naphtalin giebt mit einer alkoholischen gesättigten Lösung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) einen charakteristischen, in schönen gelben Nadeln krystallisirenden Niederschlag. Das rohe aus dem Steinkohlentheer dargestellte Naphtalin reinigt man am Besten nach vorgängiger Sublimation durch Destillation mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, wobei die Verunreinigungen zerstört werden.

Dem Naphtalin jedenfalls sehr nahe verwandt sind:

Chrysen: $C_{12}H_8$,

Chrysen.

ein Kohlenwasserstoff, welcher zuerst bei der trockenen Destillation des Bernsteins erhalten, später aber auch im Steinkohlentheer entdeckt wurde. Glänzende, gelbe, bei 240° erst schmelzende Krystalle, in höherer Temperatur sublimirend, in Weingeist nicht, in Aether nur wenig löslich.

Anthracen (Reten): $C_{14}H_{10}$.

Anthracen.

Auch dieser Kohlenwasserstoff ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheers; er stellt farblose, blättrige Krystalle dar, die bei 213° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen, aber schwierig in Alkohol lösen.

Beide Kohlenwasserstoffe geben mit Chlor und Brom Substitutions-

und Additionsderivate und besitzen die Fähigkeit, sich mit Pikrinsäure (Trinitrophenol) zu krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Diese Eigenschaft kann zur Isolirung und Reinigung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden.

I n d i g o g r u p p e.

Unter dem Namen Indigo kommt ein sehr wichtiges Färbematerial in den Handel, welches aus verschiedenen Pflanzen, namentlich *Indigoferaarten*, durch eigenthümliche Manipulationen (vgl. unter Chromogenen und Farbstoffen) gewonnen wird. Indem wir bezüglich der technischen Beziehungen des Indigos auf weiter unten verweisen, handeln wir hier nur diejenigen Verbindungen ab, welche als sogenannte Indigoderivate nach neueren Untersuchungen den aromatischen Verbindungen angehören. Der eigentlich färbende Bestandtheil des Indigos ist das

Indigblau. Indigotin: $C_8H_5N\Theta$.

Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des rohen Indigos, oder durch Reduction des letzteren durch eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natronlauge, wobei das Chromogen des Indigos: Indigweiss, in Lösung geht. Lässt man diese Lösung an der Luft stehen, so geht das Indigweiss allmählich in Indigblau über, welches sich niederschlägt.

Das Indigblau erscheint entweder als ein rein dunkelblaues, amorphes Pulver, oder stellt, auf dem Wege der Sublimation gewonnen, purpurfarbige Krystallblätter von Kupferglanz dar. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien. Durch reducirende Agentien wird es in Indigweiss, $C_8H_6N\Theta$, verwandelt, durch weitergeführte Reduction geht es in Indol, C_8H_7N , über.

Indigweiss: $C_8H_6N\Theta$,

ist ein weisser, krystallisirbarer, aber nur schwierig rein zu erhaltender Körper, der unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Alkalien ist. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so schlägt sich alsbald Indigblau nieder. Er ist wahrscheinlich in den Indigo liefernden Pflanzen, er ist aber auch in den sogenannten Indigküpen enthalten. Wird das Indigweiss in Lösung mit organischen Zeugen zusammengebracht und das getränkte Gewebe sodann der Luft ausgesetzt, so färbt es sich in Folge der Bildung von Indigblau dauerhaft und ohne Anwendung eines Beizmittels (Blaufärben mit Indigküpen). Wie die Formeln des Indigweisses und Indigblau's ergeben, beruht der Uebergang des ersteren in letzteres auf Austritt von Wasserstoff.

Indigosulfonsäuren.

Indigo-Sulfonsäuren.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Indigblau schon in der Kälte und ohne Gasentwicklung mit schön dunkelblauer Farbe. Die Lösung des Indigblaues in Schwefelsäure (Indigoschwefelsäure) wird in der Färberei angewendet und dient auch als Reagens. Sie enthält zwei Sulfonsäuren, von denen die eine: $C_8H_4NO_3S_2H$, als Cörolinschwefelsäure bezeichnete, sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen vereinigt.

Cörolinschwefelsäure.

Indigcarmin.

Das cörolinschwefelsaure Kalium: $C_8H_4NO_3S_2K$, stellt einen schön blauen Niederschlag dar, welcher im Grossen bereitet als Indigcarmin in den Handel gebracht wird.

Die zweite Sulfonsäure: Phönizinschwefelsäure, gleicht der vorigen und unterscheidet sich von ihr hauptsächlich durch Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Ihre Zusammensetzung ist zweifelhaft.

Isatin: $C_8H_5NO_2$.

Isatin.

Das Isatin entsteht bei der Behandlung des Indigos mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und Chromsäure. Dasselbe bildet morgenrothe, schön glänzende Prismen, die in kaltem Wasser wenig, leicht aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt zum Theil unzersetzt.

Seine Derivate weisen auf eine nahe Beziehung zu den aromatischen Verbindungen hin.

Das Isatin liefert ausserordentlich zahlreiche Umsetzungsproducte, welche meist auf eine nahe Beziehung zu den aromatischen Verbindungen hinweisen.

So liefert es bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Trinitrophenol (Pikrinsäure), bei der Einwirkung von Alkalien Anthranilsäure (Phenylcarbaminsäure), Anilin und Salicylsäure, bei der Einwirkung von Chlor Chlorisatin und Bichlorisatin, dann aber Trichlorphenol, Trichloranilin und Chloranil (Tetrachlorchinon).

Bei der Behandlung mit verdünnten Alkalien geht das Isatin unter Wasseraufnahme in

Isatinsäure.

Isatinsäure: $C_8H_7NO_3$, über nach der Gleichung: $C_8H_5NO_2 + H_2O = C_8H_7NO_3$, welche ihrerseits beim Erwärmen wieder in Isatin und Wasser zerfällt.

Von besonderem Interesse sind die Producte der Einwirkung reducirender Agentien auf das Isatin.

Lässt man auf eine alkalische Lösung von Isatin Natriumamalgam einwirken, so verwandelt es sich in

Dioxindol. Hydrindinsäure: $C_8H_7NO_2$.

Dioxindol.

Dieser Körper krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, oder auch wohl in grossen gelblichen rhombischen Prismen, die in Wasser, Alkohol

und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich sind. Bis auf 130° erhitzt, verändern sie sich nicht, in höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Die wässrige Lösung geht beim Stehen an der Luft wieder in Isatin über.

Dioxindol verbindet sich mit 1 At. Metall zu Salzen, geht aber auch mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung ein. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

Mit Chlor und Brom sowie mit $N\Theta_2$ liefert es verschiedene Substitutionsderivate. Es liefert endlich sogenannte Azoverbindungen: Azodioxindol: $C_8H_6N_2\Theta_2$ und Azoxindol: $C_8H_6N_2\Theta$.

Behandelt man Dioxindol in saurer Lösung mit Natriumamalgam, oder mit Zink und Salzsäure, so geht es über in

Oxindol: $C_8H_7N\Theta$.

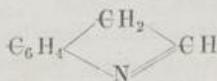
Lange farblose Nadeln, bei 120° schmelzend und bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirend. Schmilzt in kochendem Wasser, sich darin reichlich lösend und löst sich in Alkohol und Aether. Die Lösungen verwandeln sich beim Eindampfen zum Theil wieder in Dioxindol. Verbindet sich ebenfalls mit Metallen und mit Salzsäure und liefert mit Brom und Salpetersäure Substitutionsderivate. Das Nitro-oxindol: $C_8H_6(N\Theta_2)N\Theta$ mit reducirenden Agentien behandelt liefert Amido-oxindol: $C_8H_6(NH_2)N\Theta$.

Indol: C_8H_7N .

Behandelt man Oxindol mit erhitztem Zinkstaub, so verliert es auch sein letztes Atom Sauerstoff und geht in Indol über, einen Körper, der unangenehm aromatisch riecht, bei hoher Temperatur unzersetzt sublimirt und sich dabei zu einem krystallinisch erstarrenden Oele verdichtet. Einem mit Salzsäure befeuchteten Spahne ertheilt es eine kirschrothe Färbung. Seine Eigenschaften sind übrigens noch sehr mangelhaft beschrieben.

Theorie der Structur der Indigogruppe. Man kann nach dem Verhalten des Isatins zu reducirenden Substanzen das Indol als die Muttersubstanz und den Ausgangspunkt für die ganze Indigogruppe betrachten, welche einen mit Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff verbundenen Benzolrest enthält, für dessen Vorhandensein in der That alle Reactionen der Indigoderivate sprechen.

Man hat von diesem Standpunkte die Structur des Indols durch die geschlossene Kette:



versinnlicht. Ein an den Benzolrest gebundenes Kohlenstoffatom steht mit 2 At. H in Verbindung, vermittelt der vierten Verwandtschaftseinheit aber mit einem zweiten ausserhalb des Benzolrestes befindlichen Kohlenstoffatom, von dessen dann noch freien drei Verwandtschaftsein-

