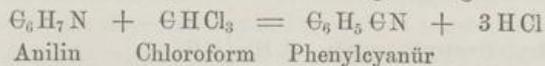
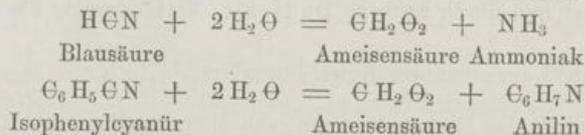


alkoholischer Kalilauge, so bildet sich eine dem Benzocyanür oder Phenylcyanür isomere Verbindung nach der Formelgleichung:

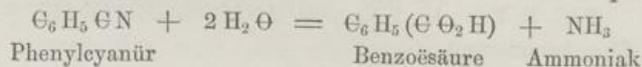


welche eine im durchfallenden Lichte grüne, im reflectirten Lichte blaue Flüssigkeit darstellt, von stark aromatischem, etwas an Blausäure erinnerndem Geruch. Siedet bei 167° unter partieller Zersetzung.

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.*

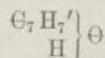
Aromatische Alkohole und aromatische Säuren.

I. Aromatische Alkohole.

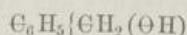
Aroma-
tische Alko-
hole.

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.

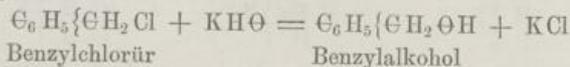


Typenformel.



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:

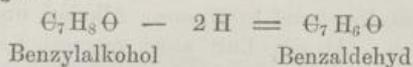


Benzylchlorür

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

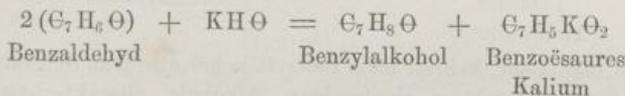
Benzaldehyd



Benzaldehyd

Benzoësäure

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

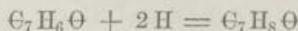


Benzaldehyd

Benzylalkohol

Benzoësaures Kalium

Ferner durch directe Einwirkung von Wasserstoff auf Benzaldehyd:



Von dem Benzylalkohol deriviren nachstehende Verbindungen:

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

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

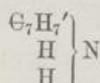
Derivate des Benzylalkohols.

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

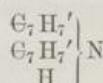
Benzylbromür: C_7H_7Br , ist dargestellt. Ferner

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

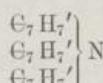
CH_2SH , Benzylsulfid: $C_7H_7' \left. \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{S} \end{array} \right\}$ und die Aminbasen:



Benzylamin



Dibenzylamin

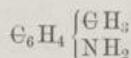
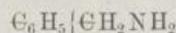


Tribenzylamin

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)

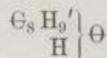
Benzylamin

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.

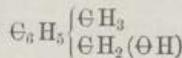
Behandelt man Benzylchlorür mit Natrium, so erhält man:

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

Tolylalkohol.



Typenformel.



Structurformel.

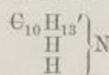
**Tolyl-
alkohol.**

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

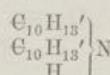
Derivate
des Cumin-
alkohols.

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

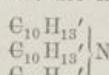
Cymylchlorür: $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C_3H_7 \\ CH_2Cl \end{Bmatrix}$ über und dieses giebt mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre behandelt die Aminbasen:



Cymylamin



Dicymylamin

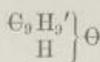


Tricymylamin

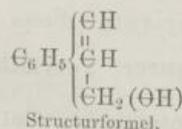
Zu den aromatischen Alkoholen zählt ferner der nicht in obige Reihe gehörende, wasserstoffärmere

Styrylalkohol.

Syn. Zimmtalkohol.



Typenformel.

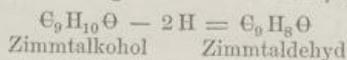


Structurformel.

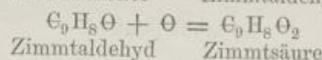
Zimmt-
alkohol.

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:



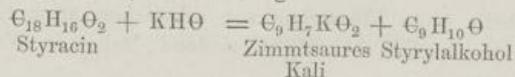
Zimmtalkohol Zimmtaldehyd



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.

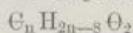
VIII. Dreiatomige Tricarbonsäuren. Sie enthalten die Carboxylgruppe dreimal, aber kein weiteres Hydroxyl.

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.

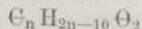
I. Einatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:



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

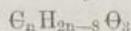
Säuren von der allgemeinen Formel:



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

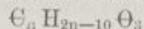
II. Zweiatomige Monocarbonsäuren.

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.

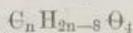
Säuren von der allgemeinen Formel:



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

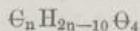
III. Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:



- $C_8 H_8 O_4$ = Hydrophthalsäure, Hydroterephthalsäure.

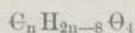
Säuren von der allgemeinen Formel:

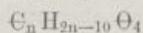


- $C_8 H_6 O_4$ = Phtalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure,
 $C_9 H_8 O_4$ = Insolinsäure, Mesidinsäure, Uvitinsäure, Isuvitinsäure.

Schematische Uebersicht der aromatischen Säuren.

IV. Dreiatomige Monocarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:
 $C_7 H_6 O_4$ = Oxysalicylsäure, Protocatechusäure, Hypogallussäure.

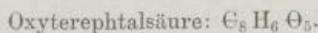
 $C_9 H_{10} O_4$ = Umbellsäure, Hydrokaffeesäure.
Säuren von der allgemeinen Formel:
 $C_9 H_8 O_4$ = Kaffeesäure.

 $C_{10} H_{10} O_4$ = Ferulasäure.

 $C_{11} H_{12} O_4$ = Eugetinsäure.

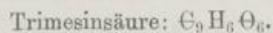
V. Dreiatomige Dicarbonsäuren.

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



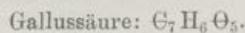
VI. Dreiatomige Tricarbonsäuren

sind vorläufig ebenfalls nur durch eine Säure repräsentirt, die



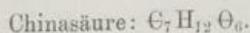
VII. Vieratomige Monocarbonsäuren

sind vertreten in der aromatischen Reihe durch

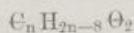


VIII. Fünfatomige Monocarbonsäuren

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.

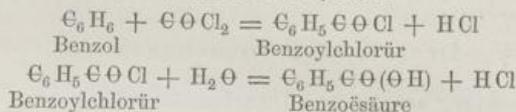
Allgemeine
Charaktere.

Die Säuren der Benzoësäurereihe sind alle bei gewöhnlicher Temperatur fest, krystallisierbar, 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.

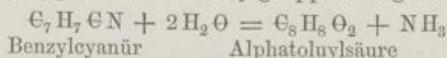
Vorkommen
und synthetische
Bildungsweisen.

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:

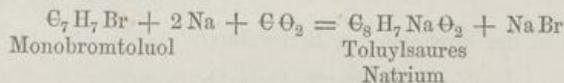
1) Einwirkung von Carbonylchlorür auf die Kohlenwasserstoffe, wobei das Chlorür des Säureradicals entsteht, welches bei nachheriger Behandlung mit Wasser die Säure liefert, z. B.:



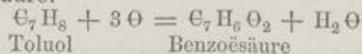
2) Behandlung der Cyanüre der Kohlenwasserstoffe mit Alkalien, wobei die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird, z. B.:



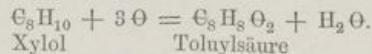
3) Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf die einfach gebromten Kohlenwasserstoffe, z. B. wobei Brom durch die Gruppe $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{Na} \end{array} \right\} \text{O}$ substituirt und das Natriumsalz der betreffenden Säure erhalten wird, z. B.:



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:

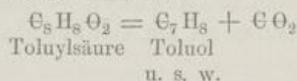
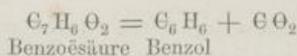


Xylol Toluylsäure:

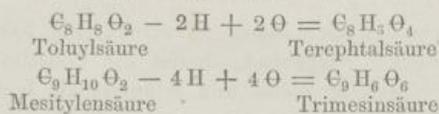


Wichtigere
Umsetzungen
und Verwandlungen.

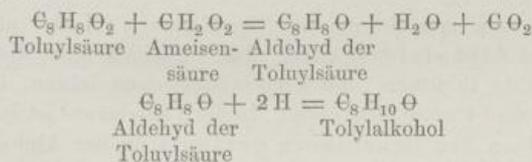
Von ihren Umsetzungen und Verwandlungen sind nachstehende besonders charakteristisch. Unterwirft man die Säuren mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation, so zerfallen sie in einen Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:



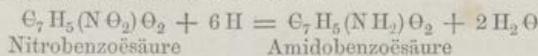
Durch gemässigte Oxydation verwandeln sich die Säuren der Benzoësäure in sauerstoffreichere mehratomige Dicarbonsäuren. So liefert die Toluylsäure Terephtalsäure, die Mesitylsäure Trimesinsäure:



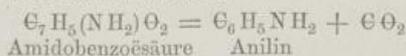
Von einigen Säuren gelangt man in die correspondirenden Alkohole, indem man ihre Kalksalze mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation unterwirft, wobei zunächst ihre Aldehyde gebildet werden. Diese aber gehen durch Wasserstoff *in statu nascendi*, oder durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge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

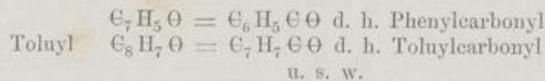
Was die Constitution der aromatischen Säuren unserer Reihe anbe- langt, so ist vor Allem zu bemerken, dass die aus den empirischen Formeln derselben sich ergebende Homologie nicht für alle Säuren eine wahre ist. Wirklich homolog sind Benzoësäure und Toluylsäure, mit diesen beiden Säuren nicht, aber wieder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

Verhalten
im thier-
ischen Or-
ganismus.

Constitution
der aroma-
tischen ein-
atomigen
Monocar-
bonsäuren.

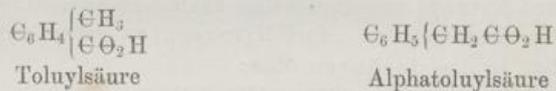
So wie wir die Radicale der fetten Säuren weiter auflösen können in ein Alkoholradical und in Carbonyl, so können wir auch die Radicale der aromatischen Säuren als mit Carbonyl: $\text{C}\Theta$ gepaarte Kohlenwasserstoffe betrachten.

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.

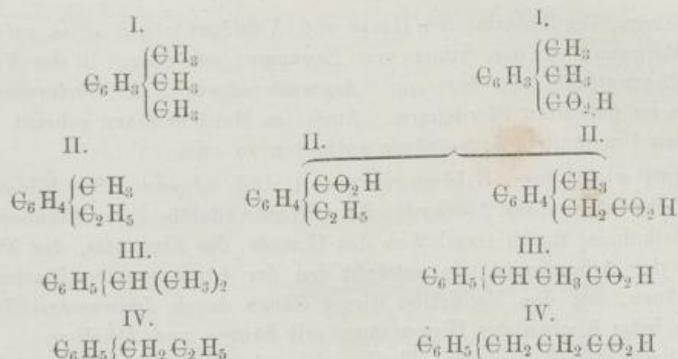
So kennt man zwei Säuren von der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\Theta_2$, nämlich Toluylsäure und Alphetoluylsäure. Die Verschiedenheit dieser Säuren ist, wie alle ihre Bildungs- und Umsetzungsweisen lehren, in der Verschiedenheit ihrer Structur begründet. In der Toluylsäure ist die Carboxylgruppe direct 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:



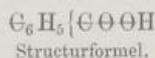
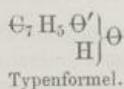
Säuren von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\Theta_2$ erscheinen nicht weniger wie mindestens fünf theoretisch möglich, wie sich aus der Gegenüberstellung der Kohlenwasserstoffe und der daraus möglicher Weise derivirenden Säuren ergibt.



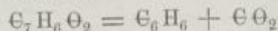
In der That sind, wie sich aus der Zusammenstellung S. 488 ergibt, fünf isomere Säuren von der Formel $C_9H_{10}\Theta_2$ bekannt.

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.

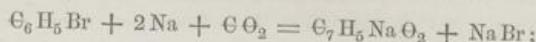
blut, Storax, Perubalsam, dem Harze von *Xanthorrhoea hastilis*, im Mayoran-, Bergamottöl, den Samen von *Econymus europaeus*, in der Vanille, in *Anthozanthum odoratum* und *Asperula odorata*, im *Castoreum* und endlich im gefaulten Pferdeharn. Auch im Menschenharn scheint unter gewissen Umständen Benzoësäure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

Bildungsweisen.

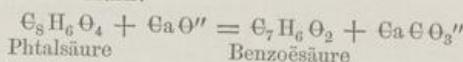
Ihre wichtigeren Bildungsweisen sind folgende: Sie bildet sich durch Oxydation ihres Aldehyds: des Bittermandelöls, ihres Alkohols: des Benzylalkohols, durch Oxydation des Cumols, des Zimmtöls, der Zimmtsäure, der Albuminate; sie entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure, bei der Reduction 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 Kohlenäure:

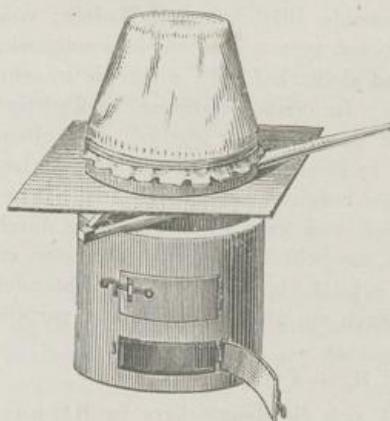


durch Oxydation des Toluols mit verdünnter Salpetersäure; aus Anilin durch Destillation desselben mit Oxalsäure, wobei zunächst und neben anderen Producten Benzonitril gebildet wird, endlich durch Erhitzen von Phtalsäure mit Kalk:



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.

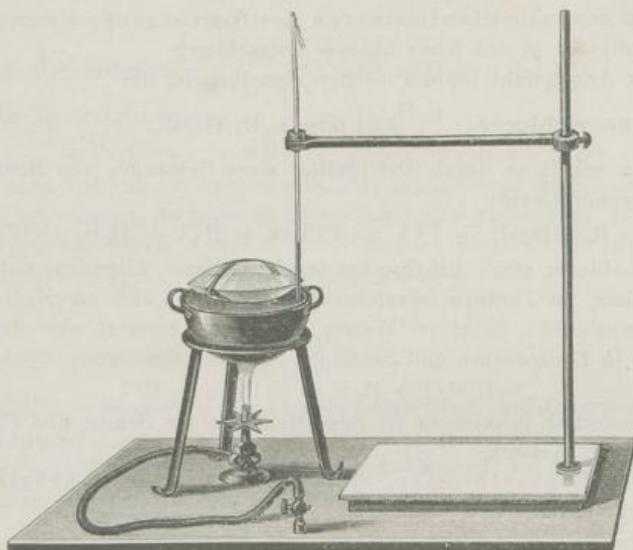
Fig. 14.



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 Benzophenon.

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.

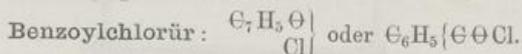
Benzoësaures Silber.

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.

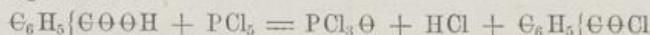
Von den zahlreichen Derivaten der Benzoëssäure ziehen wir nur die wichtigsten in den Kreis unserer Betrachtung.

Der Angelpunkt für die meisten derselben ist das

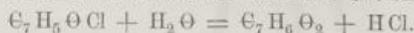


Benzoylchlorür.

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:

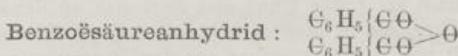


Theoretisch interessant ist seine Synthese aus Benzol und Carbonylchlorür (vgl. S. 490).

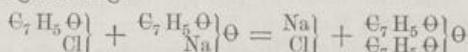
Auch Benzoylbromür, -jodür und -fluorür sind dargestellt.

Auch Benzoylbromür, Benzoyljodür und Benzoylfluorür sind dargestellt.

Behandelt man Benzoylchlorür mit benzoësaurem Natron, so erhält man



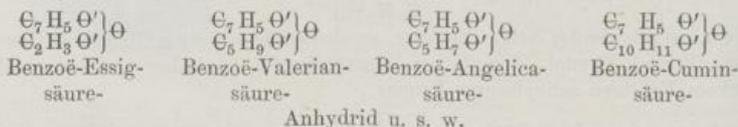
nach der Formelgleichung:



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

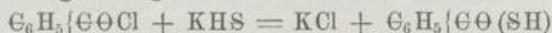
Benzoylsuperoxyd: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}' \end{array} \right\} \text{O O}.$

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.

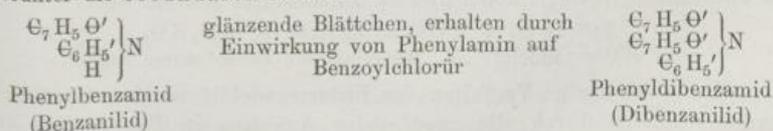
Farblose Prismen, löslich in Schwefelkohlenstoff, bei 123° schmelzend, bei höherer Temperatur sich zersetzend.

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 benzoësäures 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 benzoësäures Aethyl, — durch trockne Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von benzoësäurem 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.

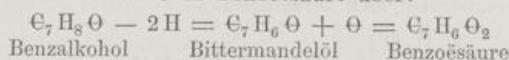
Das Bittermandelöl, ein Glied der früher unter dem Namen „ätherische Oele“ zusammengefassten Gruppe, ihrem chemischen Charakter nach oft sehr verschiedener, zunächst nur ihrem Ursprunge nach zusammengehöriger Körper, ist der Aldehyd der Benzoë Säure und steht zur Benzoë Säure in derselben Beziehung,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

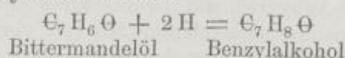


Es verwandelt sich an der Luft in Benzoë Säure und ozonisirt gleichzeitig den Sauerstoff der atmosphärischen Luft.

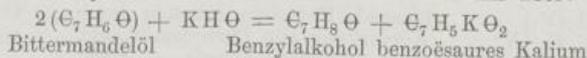
Das Bittermandelöl nimmt beim blossen Stehen an der Luft und in schlecht schliessenden Gefässen sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Benzoë Säure, die sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle, die sich in altem Bittermandelöl so häufig bilden, sind in der That Benzoë Säure. Diese Oxydation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

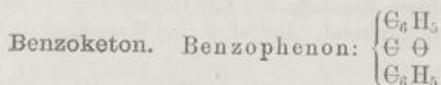
Hydrobenzamid: $C_{21}H_{18}N_2$. Bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl nach der Formelgleichung: Hydrobenzamid.



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.



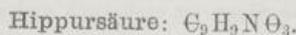
Benzoketon. Diese auch wohl Benzon genannte Verbindung ist ein Product der trockenen Destillation des benzoësauren Kalks.

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.

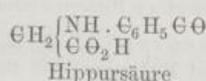
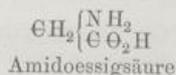
Von besonderem Interesse sind weiterhin nachstehende Benzoësäureabkömmlinge.

**Hippur-
säure.**

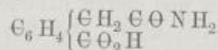


**Betrachtun-
gen über
die Structur.**

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:

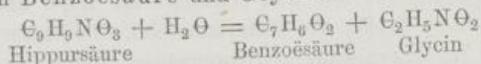


d. h. es stände der Benzolrest der Hippursäure mit zwei Seitenketten in directer Bindung: einer Carboxylgruppe und einem Reste der Amidoessigsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \ \Theta_2\text{H} \cdot \text{NH}_2$, von welchem nur das erste Kohlenstoffatom mit dem Benzolkern in directer Bindung 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.**

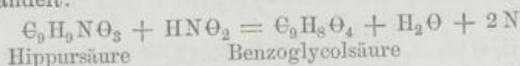
Grosse, wohlausgebildete, milchweisse, vierseitige Prismen, geruchlos, schwach bitterlich schmeckend, leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist, schwieriger in kaltem Wasser und Aether. Die Lösungen reagiren sauer. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure zu einem öligen Liquidum, welches beim Erkalten 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:

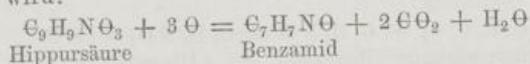


Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie durch Fermente in alkalischen Flüssigkeiten, z. B. im faulenden Harn, wobei übrigens das Glycin sehr rasch in Ammoniak und andere Producte umgesetzt wird.

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.

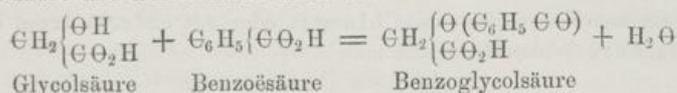
Hippursaurer Kalk krystallisirt in Säulen oder Blättchen. Scheidet sich aus concentrirtem Kuh- oder Pferdeharn häufig aus. — Hippursäures Silber: $\text{C}_9\text{H}_8\text{AgNO}_3$, bildet farblose, seidenglänzende Nadeln.

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.

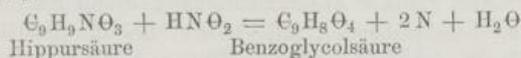
Vorkommen. Die Hippursäure ist eine physiologisch sehr interessante Verbindung; sie ist nämlich eines der Producte des thierischen Stoffwechsels und insbesondere des Stoffwechsels der Pflanzenfresser. Sie ist ein Normalbestandtheil des Harns der pflanzenfressenden Säugethiere, vor Allem der Pferde, der 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.

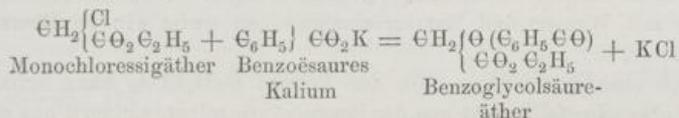


Ferner beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine Lösung von Hippursäure:



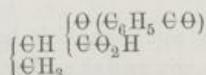
Auch durch Einleiten von Chlorgas in eine alkoholische Lösung der Hippursäure kann sie dargestellt werden.

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

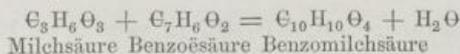


Benzomilchsäure: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

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.

säure und zeigt auch Abweichungen in den Eigenschaften ihrer Salze. Mit Wasserstoff *in statu nascendi* liefert sie wie die wahre Nitrobenzoösäure Azo- und Hydrazoderivate, die ebenfalls wieder abweichende Eigenschaften zeigen. Man hat diese Säure Paranitrobenzoösäure, oder auch wohl Nitrodracylsäure genannt.

Die Theorie der chemischen Structur giebt über die Ursache dieser Isomerien genügenden Aufschluss. Wenn im Benzol C_6H_6 ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Nitroyl u. s. w. ersetzt wird, so ist es gleichgültig, welches dieses Wasserstoffatom ist, da alle gleichwerthig und gegen den Kohlenstoffkern gleichgestellt sind. Dasselbe gilt für die 1 At. H ersetzende Carboxylgruppe. Man kennt daher auch nur ein Chlor-, Brom-, Nitrobenzol, man kennt nur eine Benzoösäure.

Ursache dieser Isomerien.

Ist aber eine Carboxylgruppe bereits zugegen und es findet Substitution eines weiteren Wasserstoffatoms durch Cl, $N\Theta_2$ u. s. w. statt, so kann diese Substitution an einem der Carboxylgruppe benachbarten, oder an einem davon entfernten Wasserstoffatom geschehen und dadurch eine Veränderung der Structur und mithin auch der Eigenschaften bedingt werden. Es kann hier auf vorausgegangene Betrachtungen dieser Art verwiesen werden. Vgl. Seite 449 und 478.

Dinitrobenzoösäure: $C_7H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2$. Dieses Substitutionsproduct erhält man bei der Behandlung von Benzoösäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Sie verhält sich der Nitrobenzoösäure ähnlich und liefert meist gelb gefärbte Salze.

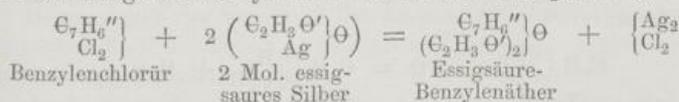
Dinitrobenzoösäure.

Auch das Bittermandelöl liefert Substitutionsderivate. So giebt es mit rauchender Salpetersäure Nitrobittermandelöl: $C_7H_5(N\Theta_2)\Theta$. Destillirt man ein Gemenge von Bittermandelöl und Phosphorchlorid, so erhält man eine Verbindung von der Formel $C_7H_6Cl_2$, welche dem Bichlortoluol gleich zusammengesetzt ist. Sie ist aber damit nur isomer und aus dem Bittermandelöl durch Substitution von Θ'' durch Cl_2 entstanden. C_7H_6 verhält sich demnach in dieser Verbindung wie ein zweiatomiges Radical. Nennen wir dieses Radical C_7H_6'' , Benzylen, so ist der passende Name für diese Verbindung Benzylenchlorür, während man sie höchst unpassend Chlorbenzol genannt hat.

Nitrobittermandelöl.

Benzylenchlorür.

Behandelt man das Benzylenchlorür mit essigsaurem Silber, so erhält man Essigsäure-Benzylenäther nach der Formelgleichung:



Kali erzeugt aus dem Aether wieder Bittermandelöl.

Sulfonsäuren der Benzoösäure.

Wenn von den Wasserstoffatomen des Benzolrestes der Benzoösäure und ihrer Abkömmlinge, eines oder mehrere durch den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ ersetzt werden, so entstehen der Theorie nach Sulfon-

Benzoösulfonsäuren.

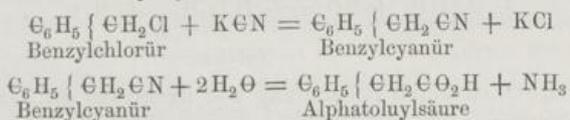
Aldehyd der Toluylsäure: $C_8H_7O \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ oder $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COH} \end{array} \right\}$

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.

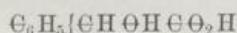
Alphatoluylsäure: $C_6H_5 \{ \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H} \}$.

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.

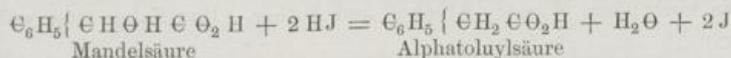
Die Bildung der Alphatoluylsäure lässt diese Structur nicht be- Bildung.
zweifeln. Man erhält nämlich die Alphatoluylsäure aus dem Benzyl-
chlorür (vgl. S. 483), indem man dieses mit Cyankalium behandelt und
das so erhaltene Benzylecyanür mit Kalilauge kocht:



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



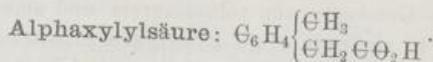
bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Formelgleichung:



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

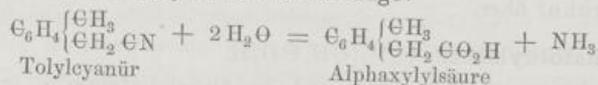
Auch durch Kochen der weiter unten zu beschreibenden Vulpin-
säure mit Baryt entsteht Alphatoluylsäure.

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.

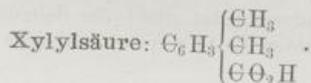
Säuren von der Formel $C_9H_{10}O_2$.

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:



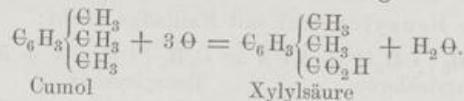
Atlasglänzende, weisse, breite Nadeln, die bei 42° schmelzen. Verhältnissmässig leicht löslich in Wasser. Ihre Salze sind krystallisirbar und leicht löslich, aber noch wenig untersucht.



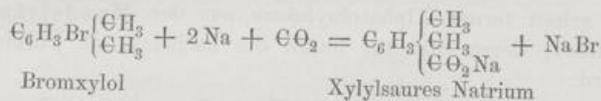
Xylylsäure.

Diese Säure erhält man auf zweierlei Weise:

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

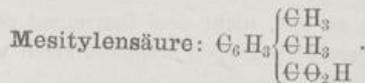


2. Synthetisch durch Behandlung von Bromxylyl mit Natrium und Kohlensäure:



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.

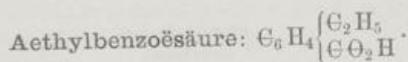
Diese Säure erhält man aus dem Mesitylyl (Mesitylen) bei der Behandlung mit Salpetersäure nach derselben Formelgleichung, wie sie bei der Xylylsäure gegeben ist.

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.

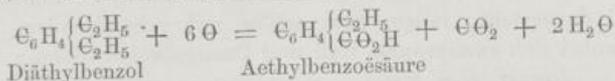
Die Mesitylsäure krystallisirt aus der Lösung in Alkohol in wohl ausgebildeten Krystallen des monoklinometrischen Systems. Beim Ver-

mischen der heissen alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sie sich beim Erkalten in, jenen der Benzoësäure täuschend ähnlichen Formen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 166° und sublimirt unzersetzt theilweise bei einer noch unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur. Ihre Salze sind noch wenig untersucht.

Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure verwandelt sich die Mesitylensäure in Nitromesitylensäure: $C_9H_9(NO_2)_2O_2$, bei der Oxydation mit Chromsäure in Mesidinsäure und Trimesinsäure (s. weiter unten).

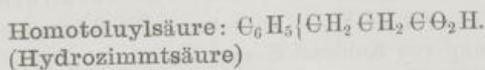
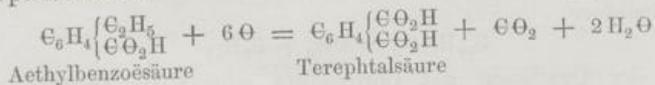


Diese Säure entsteht aus dem synthetisch dargestellten Diäthylbenzol beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure nach der Gleichung: Aethylbenzoësäure.

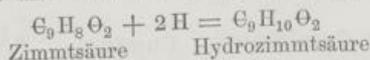


Abstammung und Bildungsweise lässt über ihre Structur keinen Zweifel.

Die Aethylbenzoësäure krystallisirt aus der heiss gesättigten wässrigen Lösung, die sich beim Erkalten erst trübt, in der Benzoësäure sehr ähnlichen Formen. In wenig kochendem Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele. Sie ist weniger löslich in kochendem Wasser wie die Benzoësäure, leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei 110° bis 111° und sublimirt unzersetzt schon bei niedrigerer Temperatur. Ihre Salze sind grösstentheils löslich. Bei fortgesetzter Oxydation liefert die Aethylbenzoësäure Terephthalsäure:

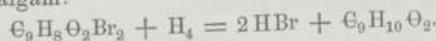


Diese Säure wird aus der Zimmtsäure bei der Behandlung derselben mit Natriumamalgam und Wasser nach der Gleichung: Homotoluylsäure.



erhalten.

Auch aus Zimmtsäuredibromid: $C_9H_8O_2Br_2$, erhält man sie mittelst Natriumamalgam:

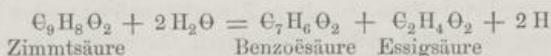


Grosse farblose glänzende Krystallblätter, die schon bei 47° zu einem farblosen Oele schmelzen, welches bei 280° siedet. Sie löst sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in kochendem, sowie in Alkohol und Aether.

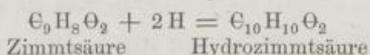
Bleisuperoxyd verwandelt sie ebenfalls in Bittermandelöl und Benzoösäure, ebenso verdünnte Salpetersäure.

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

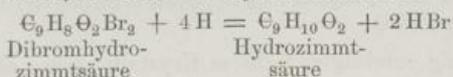


Bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser nimmt sie 1 Mol. Wasserstoff auf und verwandelt sich in Hydrozimmtsäure oder Homotoluylsäure nach der Gleichung:

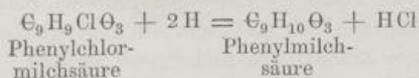
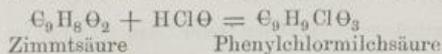


Ebenso giebt sie mit Brom das Additionsproduct $C_9H_8\Theta_2Br_2$ Dibromhydrozimmtsäure oder Phenyldibrompropionsäure.

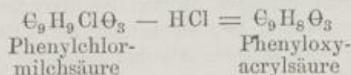
In allen diesen Beziehungen gleicht sie vollkommen den Säuren der Acrylsäurereihe. Behandelt man Dibromhydrozimmtsäure mit Natriumamalgam und Wasser, so liefert sie Hydrozimmtsäure:



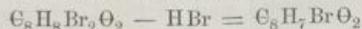
Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure addirt sich diese ($HCl\Theta$) zum Molekül der Zimmtsäure und man erhält Phenylchlormilchsäure: $C_9H_9Cl\Theta_3$, welche sich durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in Phenylmilchsäure: $C_9H_{10}\Theta_3$, umsetzt:



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 zimmtsauren Salze, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich sind.

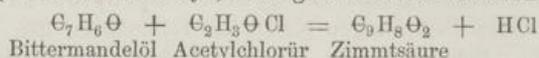
Vor-
kommen.

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: $C_6H_5\{C_2H_2O\theta_2 (C_9H_9) \text{ oder } C_9H_7O'\} \theta$
(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 zimmtsaures 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: $C_6H_5\{C_2H_2O\theta H \text{ oder } C_9H_7O'\} \theta$
(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.

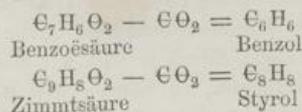
Um das reine Cinnamylhydrür daraus abzuschneiden, schüttelt man das Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Kali, wobei sich die Verbindung des Cinnamylhydrürs mit ersterem in Krystallen abscheidet. Man zerlegt dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure. Durch den Sauerstoff der 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:



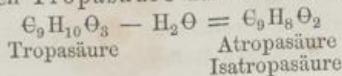
Styrol, C_8H_8 , ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 145° siedende Flüssigkeit von 0,924 specif. Gewicht. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

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.

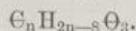
Isatropa-
säure.

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.:

$C_3 H_6 O_2$	$C_3 H_6 O_3$
Propionsäure	Milchsäure
$C_7 H_6 O_2$	$C_7 H_6 O_3$
Benzoësäure	Salicylsäure

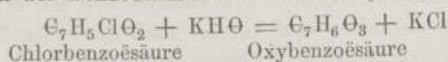
Die Säuren der zweiten Reihe enthalten 1 At. Sauerstoff mehr. Die aromatischen zweiatomigen Monocarbonsäuren können in der That durch Reactionen, denjenigen analog, durch welche wir Säuren der Milchsäurereihe in fette Säuren überführen, in Säuren der Benzoësäurereihe verwandelt werden und wir vermögen 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.

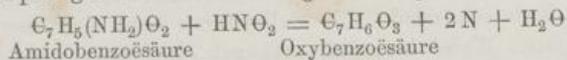
Die allgemeineren Bildungsweisen dieser Säuren sind folgende:

Bildungsweisen dieser Säuren.

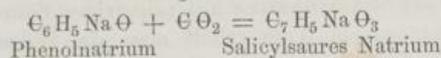
1. Erhitzen der einfach gechlorten (oder gebromten) aromatischen Säuren der Benzoësäurereihe mit Kalihydrat:



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



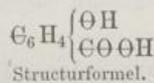
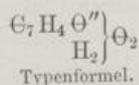
3. Gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Phenol und seine Homologen:



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.

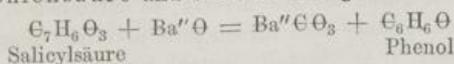
Salicylsäure.

Syn. Spirsäure.



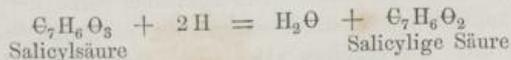
Die Salicylsäure krystallisirt in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 158° C. schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauern Salzen aus.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

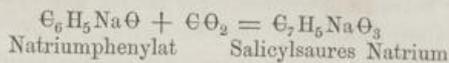
des Glycins in Salicylursäure, verhält sich demnach auch hierin der Benzoësäure analog.

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.

Salicylsaure Salze.

Salicylsaure 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.

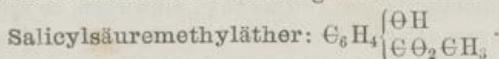
Die normalen salicylsauren Salze erhält man, indem man Salicylsäure mit den betreffenden kohlensauren Metalloxyden kocht. Sie sind krystallisirbar und meist leicht löslich. Die basischen Salze der alkalischen Erden erhält man, indem man die Lösungen der normalen Salze mit den freien Basen sättigt. Sie 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.

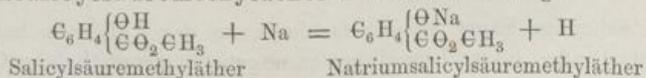
Das Gaultheriaöl kann auch künstlich dargestellt werden

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

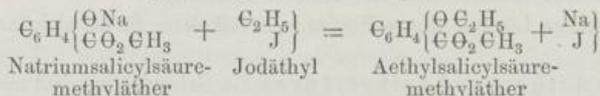
und findet in der Parfümerie Anwendung

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 Säureradicalen kann er vertreten werden.

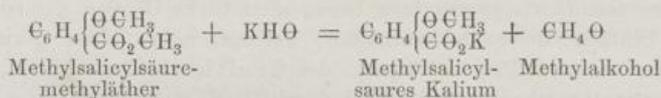
Behandelt man Salicylsäuremethyläther mit Natrium, so erhält man Natriumsalicylsäuremethyläther nach der Gleichung:



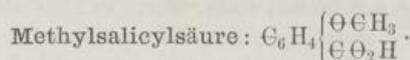
Behandelt man nun Natriumsalicylsäuremethyläther mit Jodäthyl, so erhält man Aethylsalicylsäuremethyläther:



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

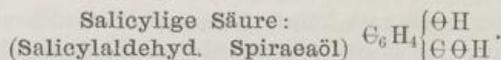
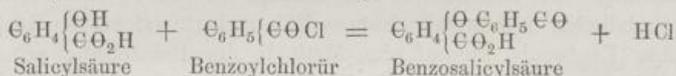


Methylsalicylsäure.

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

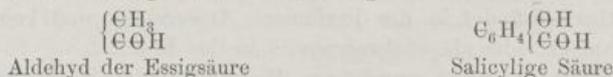
Die Methylsalicylsäure schmilzt bei 98° und zerfällt bei 200° in Anisol (Phenylmethyläther) und Kohlensäure. Durch Jodwasserstoff verwandelt sie sich in Methyljodür und Salicylsäure.

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

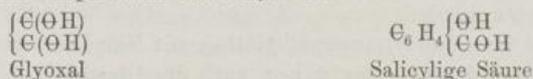


Salicylige Säure.

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 Säureradiale vertretbares Wasserstoffatom; sie verhält sich in dieser Beziehung wie eine schwache Säure und vollkommen entsprechend dem Glyoxal:

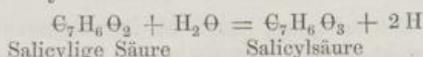


Eigenschaften.

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

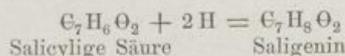
der einigermaßen an den des Bittermandelöls erinnert. Ihr Geschmack ist brennend, bei -20° C. wird sie fest, bei $196,5^{\circ}$ C. siedet sie. Bei $13,5^{\circ}$ C. wurde ihr spezifisches Gewicht = 1,173 gefunden. In Wasser ist die salicylige Säure ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether dagegen 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:

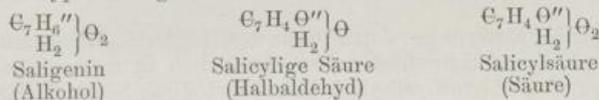


Mit Aetzbaryt erhitzt liefert sie Anisol (Phenylmethyläther).

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.

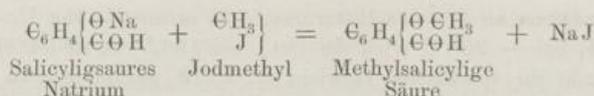
Gleich den Säuren aber verbindet sich die salicylige Säure auch mit Basen zu den salicyligsauren Salzen, die nach der von uns angenommenen Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O M.} \\ \text{O H} \end{matrix}$ geschrieben werden müssen.

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.

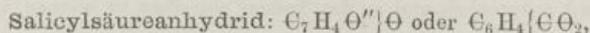
Vorkommen.

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.

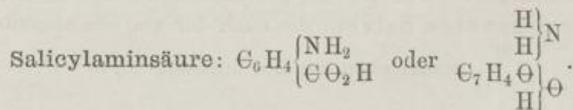
Bildung und Darstellung. Die salicylige Säure, wie aus Obigem hervorgeht, ein Product des Lebensprocesses, kann auf mehrfache Weise künstlich dargestellt werden und zwar durch Oxydation des Salicins, Saligenins und Populins, durch Gährung des Salicins und Helicins, sowie bei der Zersetzung dieser letzteren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



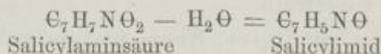
Salicylsäureanhydrid.

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 kohlensaurem Ammoniak in Salicylimid verwandelnd:

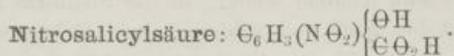


In kochendem Wasser und Weingeist ist die Salicylaminsäure löslich, die Lösungen reagiren sauer. Auch in kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak ist sie ohne Zersetzung löslich.

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.

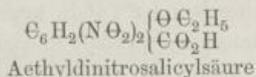
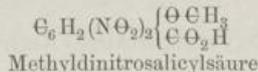
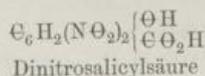
Von weiteren Salicylsäurederivaten erwähnen wir die der Hippursäure analoge Salicylursäure: $C_9H_9NO_4$, die im thierischen Organismus nach der Einverleibung von Salicylsäure entsteht und zahlreiche Substitutionsderivate, so namentlich:



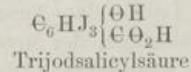
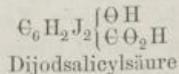
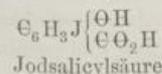
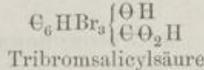
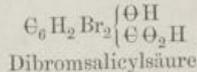
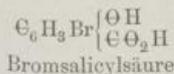
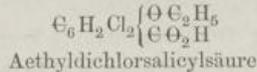
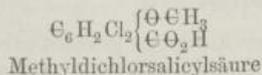
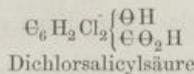
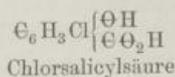
Diese Säure wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Salicylsäure erhalten. Zuerst aber erhielt man sie bei der Behandlung von Indigo mit Salpetersäure und nannte sie Indigosäure oder Anilsäure. Nitrosalicylsäure.

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 geiodeten Säuren:

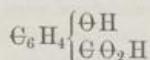
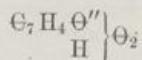


Die Dijodsalicylsäure liefert beim Erhitzen mit kohlen-saurem Kali Gallussäure, die Monojodsalicylsäure die noch unvollkommen studirte Oxy-salicylsäure.

Auch die salicylige Säure liefert ähnliche Substitutionsderivate.

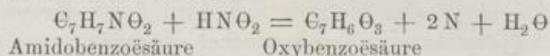
Gechlorte,
gebromte
und geiodete Salicylsäuren.

Oxybenzoësäure.

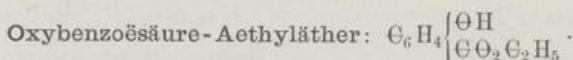
Oxybenzoë-
säure.

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

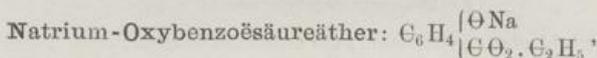
Kleine unansehnliche quadratische Täfelchen, oder rechtwinklige Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in der Siedhitze leicht löslich. Die Säure schmilzt bei 200° und sublimirt bei stärkerem Erhitzen grösstentheils unzersetzt. Mit Baryt erhitzt, zerfällt sie wie die ihr isomere Salicylsäure in 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):



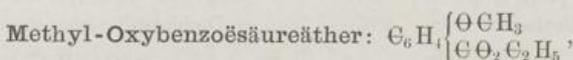
Von Derivaten der Oxybenzoësäure erwähnen wir:

Oxybenzoë-
säure-
Aethyl-
äther.

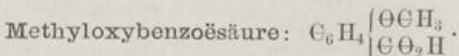
In harten bei 72° schmelzenden Tafeln krystallisirend. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge verwandelt er sich in

Natrium-
Oxybenzoë-
säureäther.

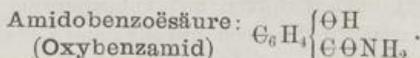
der bei der Behandlung mit Jodmethyl



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

Methyloxy-
benzoë-
säure.

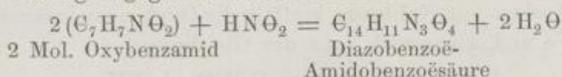
Lange der Anissäure sehr ähnliche Nadeln von den Löslichkeitsverhältnissen der aromatischen Säuren. Schmilzt bei 95° und sublimirt dann unzersetzt. Die Salze sind zum Theil krystallisirbar.

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

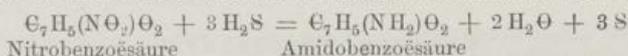
mit Metallen zu vereinigen. Die Neigung, sich mit Säuren zu vereinigen, ist dagegen gesteigert.

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 Oxybenzoësäure, durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung dagegen in Diazobenzoë-Amidobenzoësäure:



Die Amidobenzoësäure 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 Amidobenzoësäure durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzoësäure in ammoniakalischer Lösung:



Diamidobenzoësäure. Behandelt man Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium, so erhält man Diamidobenzoësäure 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-Amidobenzoësäure: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\Theta_4$.

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. Amidobenzoësäure durch 1 At. N erfolgt. Die Constitution dieser, sowie der übrigen Diazoverbindungen ist aber noch nicht genügend aufgeklärt.

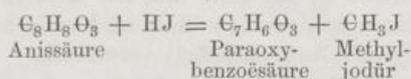
Oxybenzaminsäure: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{C}\Theta_2\text{H} \end{cases}$

Ein Blick auf die Formel dieser Verbindung und der isomeren Amidobenzoësäure lehrt uns den Unterschied in der Structur beider. In der Amidobenzoësäure 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.

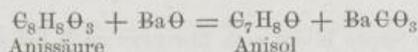
cher der Wasserstoff des dem Phenolreste zugehörigen Hydroxyls durch Methyl substituirt ist. Damit stimmt in der That ihr ganzes Verhalten.

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.

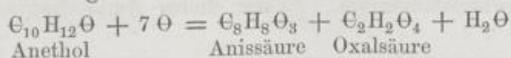
Bei der Destillation mit kaustischem Baryt liefert sie unter Verlust von Kohlensäure Anisol (Phenylmethyläther):



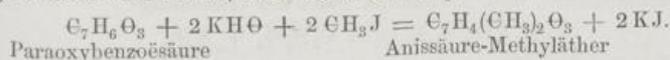
Die Anissäure liefert meist gut krystallisirende Salze mit 1 At. Metall, von welchen die mit alkalischer Basis leicht löslich sind.

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.

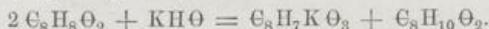
Man erhält auch Anissäure durch Oxydation des Cresol-Methyläthers mit Chromsäure.

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)

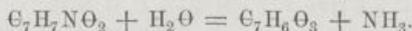
Amidopara-
oxybenzoë-
säure.

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

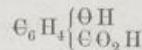
Oxydracyl-
aminsäure.

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



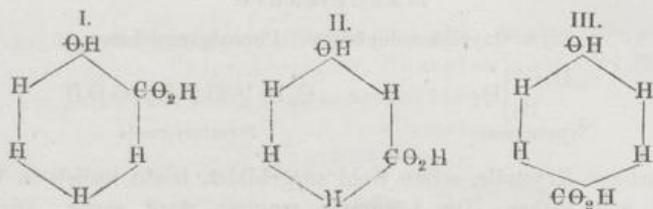
Den drei isomeren Säuren:

Salicylsäure, Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure, kömmt dieselbe Structurformel



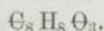
zu und ebenso ihren parallel gehenden Derivaten. Es kann daher die Isomerie nur darin begründet sein, dass die relative Stellung der Seitenketten zum

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



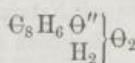
Welche dieser Structur jeder der drei Säuren zukömmt, ist unermittelt.

Säuren von der Formel:

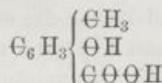


Es sind zwei derselben mit Sicherheit bekannt: Cresotinsäure und Mandelsäure. Erstere ist unzweifelhaft der Salicylsäure homolog, letztere das erste bekannte Glied einer anderen homologen Reihe.

Cresotinsäure.



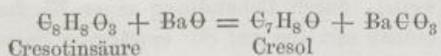
Typenformel.



Structurformel.

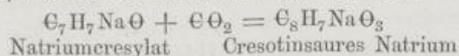
Wohlausgebildete prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 153°. Eisenchlorid erzeugt in ihren Auflösungen dieselbe intensiv violette Färbung, wie in Auflösungen der Salicylsäure.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt sie in Kohlensäure und Cresol:



Die Salze der Cresotinsäure sind nicht untersucht.

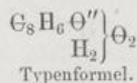
Die Cresotinsäure ist bisher nur auf dem Wege der Synthese dargestellt und zwar ganz analog der Salicylsäure, indem man Kohlensäure in Cresol einleitet, während sich Natrium darin auflöst.



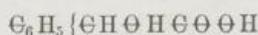
Derivate der Cresotinsäure sind noch nicht dargestellt.

Mandelsäure.

Syn. Oxyalphantholuylsäure. Phenylglycolsäure.



Typenformel.



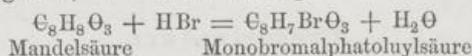
Structurformel.

Mandel-
säure (Oxy-
alphantholuy-
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 Monobromalphantholuylsäure (Phenylbromessigsäure) nach der Gleichung:



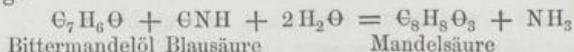
Mandelsäure

Monobromalphantholuylsäure

Behandelt man die erhaltene bromhaltige Säure mit Natriumamalgam, so erhält man Alphantholuylsäure. Es verhält sich demnach die Mandelsäure zur Alphantholuylsäure wie die Glycolsäure zur Essigsäure, es kann die Alphantholuylsäure 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

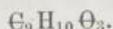
Mandelsäure

Die zur Oxyalphantholuylsäure zugehörige Amidosäure ist wahrscheinlich die wenig studirte

Amido-
toluylsäure.

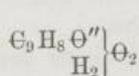
welche man bei der Reduction der Nitrotoluylsäure mit Schwefelammonium erhält. Sie verhält sich der Amidobenzoësäure analog und liefert namentlich Diazverbindungen.

Säuren von der Formel:

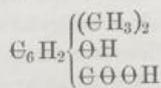


Mehr oder weniger genau gekannt sind nicht weniger wie sechs:
Xyletinsäure, Phloretinsäure, Phenylmilchsäure, Melilot-
säure, Tropasäure und Hydroparacumarsäure.

Xyletinsäure.



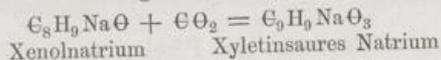
Typenformel.



Strukturformel.

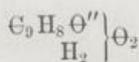
Nach ihrer Bildungsweise und Abstammung muss die Xyletinsäure <sup>Xyletin-
säure.</sup> als der wahre Homologe der Salicylsäure und Cresotinsäure betrachtet werden. So wie man in der Salicylsäure den Phenolrest $C_6H_4(OH)$, in der Cresotinsäure den Cresolrest $C_7H_6(OH)$ annehmen muss, so ist in der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

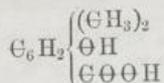


Die Xyletinsäure bildet farblose Krystalle, die bei 155° schmelzen
und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. Die Säure löst sich
in heissem Wasser leichter wie in kaltem und ihre Lösungen werden
durch Eisenchlorid violett gefärbt. Ihre Salze krystallisiren. Sie sind
aber wie die Säure selbst noch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

Phloretinsäure.

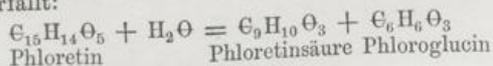


Typenformel.



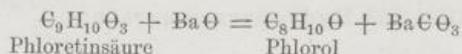
Strukturformel.

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:

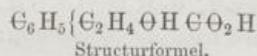
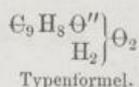


Sie liefert mit 1 At. Metall neutrale, mit 2 At. Metall basische, denen der basischen Salicylsäure ähnliche Salze.

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.

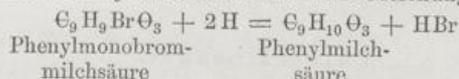
Phenylmilchsäure.



Phenyl-
milchsäure

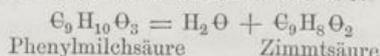
Diese Säure entsteht aus der Phenylmonobrommilchsäure: $\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_3$, die man aus Dibromzimmtsäure: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$, durch Behandlung mit kochendem Wasser, so wie durch directe Addition von unterbromiger Säure zu Zimmtsäure erhält (vgl. S. 515).

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

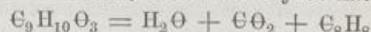


liefert beim
Erhitzen
Wasser und
Zimmtsäure

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:



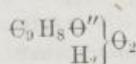
In Wasser, Alkohol und Aether ist sie löslich, in heissem leichter wie in kaltem. Ihre Salze krystallisiren.

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.

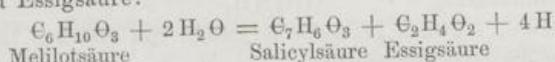
Syn. Hydrocumarsäure.



Typenformel.

Structur unbekannt.

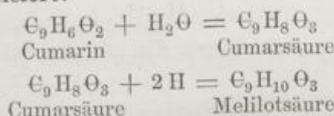
Grosse, wasserklare, dem Arragonit ähnliche Krystalle, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, bei 82° C. schmelzend, bei stärkerem Erhitzen in Anhydrid übergehend. Die Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und werden durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Mit Aetzkali geschmolzen, zerfällt sie unter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

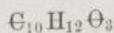


Zu den Säuren der Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ zählen endlich noch:

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).

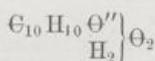
Hydroparacumarsäure: wurde bei der Behandlung der aus Aloë dargestellten Paracumarsäure mit Natriumamalgam erhalten. Die Säure bildet kleine bei 125° schmelzende in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle. Sie ist im Uebrigen noch wenig studirt.

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

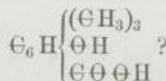


ist nur eine Säure und auch diese sehr unvollkommen gekannt, die

Oxycuminsäure.



Typenformel.

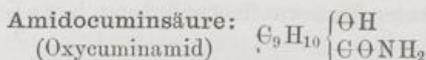


Structurformel.

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.

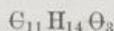
Amidocu-
minsäure.

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.

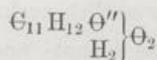
Man erhält die Amidocuminsäure durch Behandlung von Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium, analog den übrigen aromatischen Amiden.

Von der Formel:

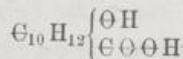


kennt man ebenfalls nur eine Säure, die mit der Salicylsäure homologe

Thymotinsäure.



Typenformel.

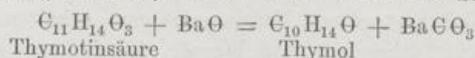


Structurformel.

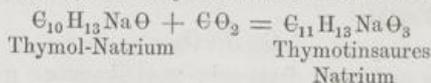
Thymotin-
säure.

Kleine, farblose, seidenglänzende 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:

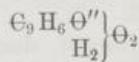


Wasserstoffärmere Säuren von der allgemeinen Formel:

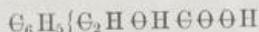


Zu diesen zählen: Cumarsäure, Paracumarsäure und Phenyl-
oxyacrylsäure. Alle diese Säuren sind nur sehr unvollständig stu-
dirt und einander isomer. Wir beginnen mit derjenigen, über deren
Structur noch die meisten Anhaltspunkte gegeben sind, der

Phenylxyacrylsäure.

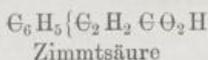


Typenformel.

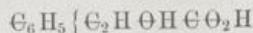


Structurformel.

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.

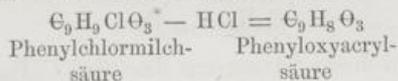


Zimmtsäure



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:



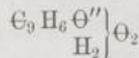
Phenylchlormilch-
säure

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.

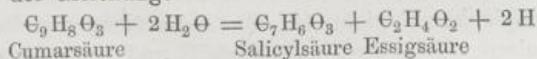
Cumarsäure.



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

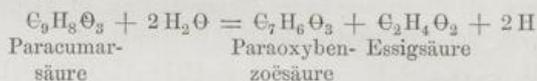
Die cumarsauren Salze sind noch wenig studirt, weitere Derivate nicht bekannt.

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.

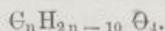
Die Paracumarsäure krystallisirt in glänzenden, farblosen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, am Leichtesten in warmem Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 179° und liefert lösliche, leicht krystallisirbare Salze mit 1 At. Metall.

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:

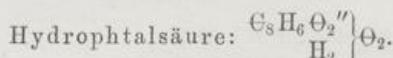


Zweiatomige Dicarbonsäuren.

Säuren von der allgemeinen Formel:

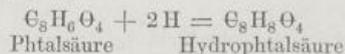


Man kennt von diesen Säuren nur das Glied $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, welches durch zwei isomere Säuren, beide wenig studirt: Hydrophthalsäure und Hydroterephthalsäure vertreten ist.



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:



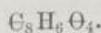
Hierher gehören die Säuren der Formeln:



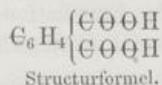
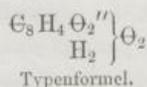
Ersterer Formel entsprechen drei Säuren: Phtalsäure, Terephtalsäure und Isophtalsäure.

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

Säuren von der Formel:



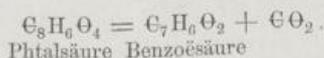
Phtalsäure.



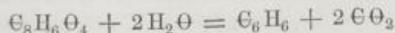
Die Phtalsäure bildet sich bei der Behandlung des Naphthalins mit verschiedenen oxydirenden Agentien, sowie beim Kochen des Alizarins und Purpurins (s. Krappfarbstoffe) mit Salpetersäure.

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:

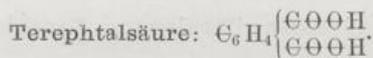


Mit Wasserstoff *in statu nascendi* behandelt, geht die Phtalsäure in Hydrophtalsäure über, indem 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden.

Wenn man die Dämpfe der Phtalsäure über erhitzten Zinkstaub leitet, so erhält man Bittermandelöl. Auch wenn man ein Gemenge von phtalurem 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.

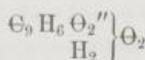
Isophtal-
säure.

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.

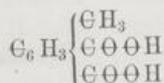
Säuren von der Formel:



Mesidinsäure.



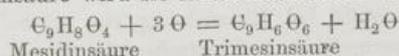
Typenformel.



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.

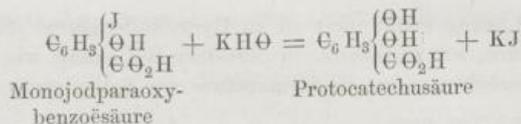
Mit Mesidinsäure wahrscheinlich identisch ist die

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:

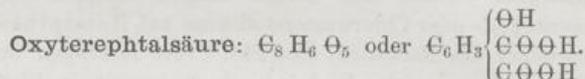
Ferula- Ferulasäure: $C_{10}H_{10}O_4$, im Schleimharze *Asa foetida* enthalten und

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



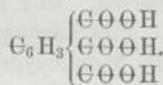
Oxytereph- Diese Säure entsteht bei der Behandlung der Amidoterephthalsäure in talsäure. wässriger Lösung mit salpetriger Säure. Ihre Salze sind krystallisirbar, ihre weiteren Eigenschaften nicht beschrieben.

Als wohlcharakterisirte dreiatomige Tricarbonsäure erscheint die bereits öfter erwähnte

Trimesinsäure.



Empirische Formel.

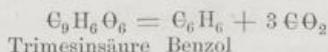


Structurformel.

Trimesin- Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Mesitylsäure (vgl. säure. 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:



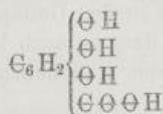
Die Trimesinsäure ist entschieden dreibasisch und liefert mit 3 At. Metall zum Theil krystallisirbare und lösliche, zum Theil unlösliche amorphe Salze.

Als vieratomige Monocarbonsäure erscheint die

Gallussäure.

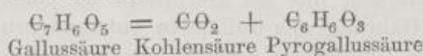


Empirische Formel.



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.

lussäure 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 kohlen saurem 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 Gallussäure über. Aus dem, nach Abgiessen einer braunen Flüssigkeit bleibenden Rückstande, erhält man die Gallussäure durch Auskochen mit Wasser.

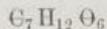
Ellagsäure: $C_{14}H_6O_8$.

Ellagsäure.

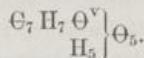
Diese Säure setzt sich zuweilen aus einem der Luft längere Zeit ausgesetzten Galläpfelauszug, auch aus einem kalten Auszug von Eichenrinde als gelbes Pulver ab und scheint demnach unter nicht näher ermittelten Verhältnissen aus der Gerbsäure zu entstehen; sie ist auch stets der durch Gährung aus Galläpfeln entstandenen rohen Gallussäure beigemischt. Aus Gallussäure 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.

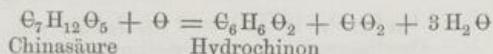
Chinasäure.

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.

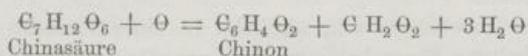
Farblose, glänzende, schiefe rhombische Prismen, löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, bei 155° schmelzend. In höherer Temperatur wird sie in Chinid: $C_7H_{10}O_5$, das Anhydrid verwandelt, bei

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

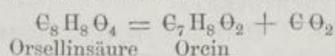
Flechtensäuren.

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:

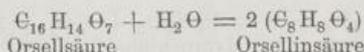
Orsellinsäure: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, ist eins der allgemeinsten Spaltungsproducte der Flechtenstoffe, krystallisirt in farblosen, bitter und zugleich sauer schmeckenden Prismen, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt sich durch Chlorkalk vorübergehend violett. An ammoniakhaltiger 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:



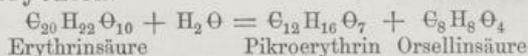
Auch durch Kochen mit Alkohol wird die Orsellsäure in Orsellinsäure verwandelt.

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

Erythrin-
säure.

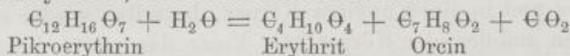
Erythrinsäure: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$. Diese Säure ist ein Bestandtheil einiger Varietäten der *Rocella tinctoria*. Sie krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind und sich an ammoniakhaltiger, feuchter Luft röthen. Durch Chlorkalk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



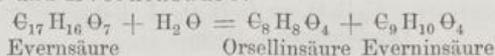
Betaery-
thrinsäure.

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:



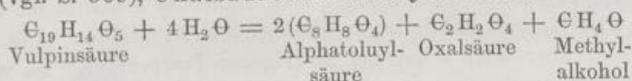
Durch längeres Kochen der Evernsäure mit Alkohol bildet sich Everninsäure-Aethyläther und Orsellinsäure-Aethyläther, der aber alsbald wieder in Orcin, Kohlensäure und Alkohol zerfällt.

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.

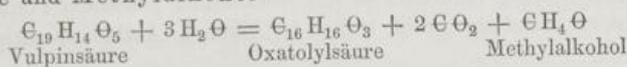
Usninsäure: $C_{18}H_{18}O_7$. Diese Säure ist in einer grossen Anzahl von Flechten nachgewiesen, namentlich aber in den *Usnea*-Arten. Sie stellt gelbe glänzende Krystallblättchen dar, die unlöslich in Wasser und schwerlöslich in Alkohol und Aether sind. Mit Basen bildet sie Salze, die sich an der Luft 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.

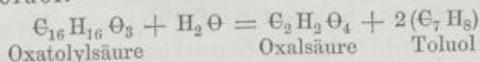
Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie sich in Alphetoluylsäure (vgl. S. 509), Oxalsäure und Methylalkohol:



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: $C_{10}H_7\{SO_3H$, 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: $C_{10}H_6\{2SO_3H$, in gleicher Weise, so bildet sich

Dioxy-naphtol.

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

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

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 Indigblauen in Schwefelsäure (Indigoschwefelsäure) wird in der Färberei angewendet und dient auch als Reagens. Sie enthält zwei Sulfonsäuren, von denen die eine: $C_8H_4N\Theta, S\Theta_3H$, als Cörolinschwefelsäure bezeichnete, sich mit Basen zu amorphen, kupferfarbenen, in Lösung blauen Salzen vereinigt.

Cörolinschwefelsäure.

Indigcarmin.

Das cörolinschwefelsaure Kalium: $C_8H_4N\Theta, S\Theta_3K$, 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: $C_8H_5N\Theta_2$.

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: $C_8H_7N\Theta_3$, über nach der Gleichung: $C_8H_5N\Theta_2 + H_2\Theta = C_8H_7N\Theta_3$, 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: $C_8H_7N\Theta_2$.

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: $C_8H_7N\Theta$.

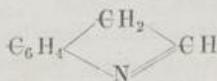
Lange farblose Nadeln, bei 120° schmelzend und bei stärkerem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimirend. Schmilzt in kochendem Wasser, sich darin reichlich lösend und löst sich in Alkohol und Aether. Die Lösungen verwandeln sich beim Eindampfen zum Theil wieder in Dioxindol. Verbindet sich ebenfalls mit 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-

