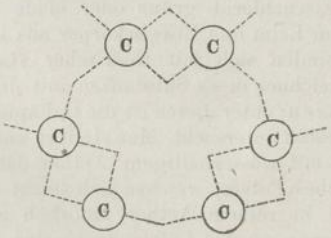
selbe mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich Gallussäure, $C_7H_6O_5$, und Zucker:

$$C_{27}H_{22}O_{17} + 4\,H_2O = 3\,C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$$

Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich von den bisher betrachteten dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, und dass sie zum mindesten 6 Atome dieses Elementes enthalten. Die Kohlenstoffatome müssen also in den aromatischen Körpern dichter an einander gelagert sein, oder sich gegenseitig mit mehr als einer Verbindungseinheit gebunden haben. Die einfachste Verbindung in dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs sich 18 gegenseitig gesättigt haben und die sechs übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen der aromatischen Gruppe auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Elemente oder Radicale ersetzt wird; dieselben enthalten folglich alle einen gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern, der aus 6 Atomen besteht, deren jedes noch eine nicht mit dem Kohlenstoffe des Kernes gesättigte Verbindungseinheit besitzt; die Constitution dieser Gruppe von Kohlenstoffatomen lässt sich durch folgende graphische Formel wiedergeben:



Die Kohlenstoffatome sind also abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; werden die übrigen sechs durch Wasserstoff gesättigt, so hat man Benzol. Wird für 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor substituirt, so erhält man Chlorbenzol, eine Verbindung, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und in welcher das Chlor nicht so leicht gegen einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann, als wie bei den Chloriden der Alkoholradicale.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Brom- und Jodsubstitutionsproducte. Tritt an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so erhält man eine alkoholartige Verbindung, Phenol genannt, welche sich von den eigentlichen Alkoholen gerade so unterscheidet, wie das Monochlorbenzol von den Chloriden, d. h. die Gruppe OH ist im Phenol fester gebunden, als in den Alkoholen. Der Wasserstoff des Benzols wird sehr leicht durch NO_2, das Radical der Salpetersäure, ersetzt; hierdurch entstehen Nitroverbindungen des Benzols, und dieselben lassen sich leicht durch Reduction in Stickstoffbasen oder Amidoderivate überführen, welche die einwerthige Gruppe NH_2 enthalten. Die wichtigsten einfachen Verbindungen, welche sich vom Benzol ableiten, sind also die folgenden:

Benzol	C_6H_6
Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Phenol	C_6H_5OH
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Amidobenzol oder Anilin . .	$C_6H_5NH_2$.

Mehrere dieser Radicale können aber auch gleichzeitig mehrere Wasserstoffatome im Benzol ersetzen, und hierdurch wird die Anzahl der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff sehr bedeutend. Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol oder dessen Derivaten kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die kohlenstoffreicheren Körper dieser Gruppe. Wir kennen z. B. Kohlenwasserstoffe, welche mit Benzol eine homologe Reihe bilden, oder von denen ein jeder 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als der vorhergehende; dieselben sind Benzol, in welchem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Methyl, CH_3, ersetzt sind:

			Siedepunkt.
Benzol	C_6H_6		82°
Toluol oder Methylbenzol .	C_7H_8	$= C_6H_5\ CH_3$	111°
Xylol oder Dimethylbenzol .	C_8H_{10}	$= C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	139°
Cumol oder Trimethylbenzol	C_9H_{12}	$= C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$	168°

In diesen Verbindungen kann der Wasserstoff des Benzolrestes gerade wie im Benzol selbst durch Elemente oder Radicale ersetzt werden, und es entstehen hierdurch Substitutionsderivate, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten; aber auch im Methyl kann eine solche Substitution stattfinden und hierdurch werden Verbindungen erzeugt, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen. Vom Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol, $C_6H_5CH_3$.

Monochlortoluol	$C_6H_4Cl\ CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$
Cressol	$C_6H_4OH\ CH_3$	Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2\}O$ (H)
Nitrotoluol . .	$C_6H_4NO_2\ CH_3$	—	
Amidotoluol . .	$C_6H_4NH_2\ CH_3$	Benzylamin .	$C_6H_5CH_2\}N$ (H, H)

Durch Oxidation erhält man aus dem Benzylalkohol den Benzoylaldehyd, C_6H_5COH, und die Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$.

Di- und Trimethylbenzol geben ähnliche isomere Doppelreihen. Statt Methyl können aber auch alle anderen bekannten einwerthigen Alkoholradicale für Wasserstoff substituirt werden, und da in denselben ebenfalls solche Substitutionen möglich sind, so sieht man leicht ein, dass die Anzahl der aromatischen Verbindungen nicht nur eine ausserordentlich grosse ist, sondern dass auch in denselben eine fast unbegrenzte Menge isomerer Körper vorkommt.

So sind z. B. isomer:

1. Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ und Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$.

2. Cumol oder Trimethylbenzol, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$,

Aethyltoluol, $C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$, und Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$.

Da alle diese Kohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, so ist es von grosser Wichtigkeit, dieselben sicher unterscheiden zu können, und dieses ist sehr leicht, da, wenn man dieselben mit oxidirenden Mitteln, wie verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure, behandelt, jedes der angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl übergeführt wird. So geben Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5CH_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5C_5H_{11}$, bei der Oxidation eine und dieselbe Säure, nämlich Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Das mit dem Aethylbenzol isomere Xylol oder Dimethylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, giebt als erstes Product die einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}\right.$, welche durch weitere Oxidation in die zweibasische Terephtalsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$, übergeführt wird, und dieselbe Säure entsteht aus Methyltoluol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$, und Diäthylbenzol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$. Der von den Kohlenwasserstoffen durch diese Oxidationen abgespaltene Kohlenstoff wird dabei zu Kohlendioxid oder zu Essigsäure oxidirt.

Benzol, C_6H_6. Der Benzol kann synthetisch aus den Elementen aufgebaut werden. Erhitzt man nämlich Acetylen, welches bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, auf eine etwas unter Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptproduct Triacetylen oder Benzol:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich dargestellt; auch in einigen Steinölen ist etwas Benzol enthalten. Reines Benzol lässt sich leicht durch Destillation von Benzoësäure oder Terephtalsäure mit Kalk darstellen:

$$C_6H_5\ CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right. = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht; es siedet bei 82° und erstarrt bei 4,5° zu einer weissen krystallinischen Masse. Chlor und Brom greifen das Benzol leicht an und bilden Substitutionsproducte, indem 1 Atom Wasserstoff nach dem andern durch dieselben ersetzt wird.

So hat man die folgenden Chlorverbindungen dargestellt:

$$C_6H_5Cl$$
$$C_6H_4Cl_2$$
$$C_6H_3Cl_3$$
$$C_6H_2Cl_4$$
$$C_6H\ Cl_5$$
$$C_6Cl_6.$$

Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwickelung in concentrirter Salpetersäure; fügt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, heraus:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht und deshalb in der Parfümerie Verwendung findet. Durch reducirende Mittel wird es in Anilin verwandelt. Erwärmt man Benzol mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bildet sich Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, eine weisse, feste, in Nadeln krystallisirende Substanz.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol bildet sich die Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Dieselbe bildet kleine weisse Krystalle, ist sehr beständig, und kann mit Wasser, so wie Alkalien ohne Zersetzung gekocht werden.

Phenol oder Carbolsäure, C_6H_5OH, ist ein weisser in langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im schweren Steinkohlenöl vorkommt. Aus Benzol erhält man diese Verbindung, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Aetzkali schmilzt:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$

Das Phenol schmilzt bei 42° und siedet bei 184°. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden und ätzenden Geschmack; es besitzt keine saure Reaction, geht aber mit Metalloxiden salzartige Verbindungen ein und wird deshalb auch Carbolsäure genannt. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Phosphorpentachlorid führt es in Monochlorbenzol über:

$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

Das Phenol wird für sich oder mit Kalk verbunden als Desinficirmittel gebraucht, da es in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Zersetzung und Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern; das Phenol kommt im Handel häufig unter dem falschen Namen Kreosot vor. Das echte Kreosot wird weiter unten beschrieben werden.

Trinitrophenol oder Picrinsäure, $C_6H_3(NO_2)_3OH$. Concentrirte Salpetersäure greift Phenol heftig an und ersetzt je nach der Dauer der Einwirkung eins, zwei oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2. Die Trinitroverbindung ist unter dem Namen Picrinsäure bekannt; dieselbe bildet gelbe Krystalle, ist löslich in Wasser und hat einen stark bitteren Geschmack. Ausser Phenol geben noch viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper Picrinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure. Die Picrinsäure färbt Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Verwendung.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5NH_2$. Nitrobenzol wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande leicht in Anilin verwandelt:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O.$$

Um diese Reduction im Kleinen auszuführen, bringt man das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; man erhält eine klare Lösung, aus der sich bei Zusatz eines Alkalis das Anilin in öligen Tropfen ausscheidet. Fabrikmässig stellt man Anilin dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenfeilspänen und Essigsäure destillirt. Das Anilin findet sich ausserdem in den Destillationsproducten der Steinkohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei 0° das specifische Gewicht 1,036 hat und bei 182° siedet; in Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Das Anilin reagirt nicht alkalisch, neutralisirt aber Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Der in der Gruppe NH_2 enthaltene Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden; das Anilin vereinigt sich nämlich direct wie das Ammoniak nicht bloss mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradicale, z. B. Aethyljodid; diese Verbindung wird durch Aetzkali zersetzt, und es entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, $C_6H_5N\begin{cases}H\\C_2H_5\end{cases}$; auf dieselbe Weise kann das zweite Wasserstoffatom durch ein

Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxid zersetzt wird, wodurch eine dem Teträthylammoniumhydroxid ähnliche, stark ätzende und nicht flüchtige Base entsteht:

$$\text{Anilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. \qquad \text{Aethylanilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$\text{Diäthylanilin } C_6H_5N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$\text{Triäthylphenylammoniumhydroxid } \left.\begin{matrix}C_6H_5(C_2H_5)_3N\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Das Anilin verhält sich hiernach den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb auch Phenylamin genannt, d. h. Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist. Tritt ein Säureradical an die Stelle von Wasserstoff in NH_2, so erhält man ein Anilid. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH_2H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \overset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right.}.$$

Das Anilin wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt und zur Bereitung der Anilinfarben verwendet, welche in der Kattundruckerei und Seiden- und Wollenfärberei eine ausgebreitete Anwendung finden.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Roth übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bringt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammen, so entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche indess bald wieder verschwindet. Der blauviolette Farbstoff, welcher bei diesen Reactionen sich bildet, wird im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Anilinpurpur oder Mauve; derselbe enthält eine Stickstoffbase, welche Mauveïn genannt wird. Das Mauveïn hat die Formel $C_{27}H_{24}N_4$; seine Constitution ist bis jetzt nicht näher ermittelt, ebensowenig als die Beziehung, in welcher es zu Anilin steht. Man erhält diesen Farbstoff durch Vermischen kalter verdünnter Lösungen von Kaliumdichromat und Anilinsulfat, oder durch Kochen einer Lösung

von Anilinsulfat und Kupferchlorid. In beiden Fällen entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher ein Gemenge verschiedener Körper ist und nur wenige Procente Mauve enthält; der Niederschlag wird getrocknet und der Farbstoff mit Weingeist ausgezogen. Die anderen Anilinfarben werden später beschrieben werden.

Durch Reduction von Dinitrobenzol erhält man Diamidobenzol, $C_6H_4(NH_2)_2$, eine Stickstoffbase, von der drei isomere Modificationen bekannt sind, und von welcher sich, wie vom Anilin, eine grosse Anzahl von Derivaten ableiten.

Leitet man in eine wässerige Lösung von Anilinnitrat unter guter Abkühlung Stickstofftrioxid ein, so bildet sich Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2, NO_3$:

$$C_6H_5(NH_2)NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2,NO_3 + 2H_2O$$

Diese Verbindung, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, hat die Eigenschaft, beim Stoss, so wie beim Erhitzen mit ausnehmender Heftigkeit zu explodiren. Mit Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Diazobenzolsulfat $\left.\begin{matrix}C_6H_5N_2\\C_6H_5N_2\end{matrix}\right\}SO_4$, welches ebenfalls höchst explosiv ist. Vermischt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit Anilin, so bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2,NH(C_6H_5)$, welches in goldgelben Krystallen auftritt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich in Lösung in Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2,C_6H_4(NH_2)$, umzusetzen, welches nicht explosiv ist und unter dem Namen Anilingelb als Farbstoff Verwendung findet.

In den Diazoverbindungen tritt N_2 als zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben:

$$C_6H_5 - N = N -$$

Die Gruppe Diazobenzol verhält sich als ein einwerthiges Radical, welches den Wasserstoff von Säuren, Hydroxiden und der Gruppe NH_2 u. s. w. ersetzen kann; so kennt man folgende Verbindungen: Diazobenzolkali $C_6H_5N_2OK$, Diazobenzolsilberoxid $C_6H_5N_2OAq$, Diazobenzolbromid $C_6H_5N_2Br$ u. s. w.

Wird die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes gekocht, so entweicht Stickstoff und es bildet sich Phenol:

$$C_6H_5N_2,NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + HNO_3 + N_2.$$

Sind dabei starke Säuren gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction. So erzeugt Salpetersäure je nach der

Concentration, die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoffsäure bildet Monojodbenzol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + HJ = C_6H_5J + HNO_3 + N_2$$

Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dieser Körper, welcher weisse glänzende Krystalle bildet, steht zu Phenol in einer ähnlichen Beziehung, wie Aethylenalkohol zu Aethylalkohol. Das Brenzcatechin findet sich in den Producten der trocknen Destillation des Catechu (der eingetrocknete Auszug von *Acacia Catechu*), mehrerer Gummiharze und des Holzes. Im Holztheer ist ausserdem noch das echte Kreosot enthalten, eine farblose Flüssigkeit, aus der man zwei Verbindungen abgeschieden hat, das Guajacol, $C_7H_8O_2$, und das Kreosol, $C_8H_{10}O_2$; beide Körper treten auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auf. Das Guajacol giebt mit Jodwasserstoffsäure erhitzt Methyljodid und Brenzcatechin und ist daher Methyl-Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$.

Kreosol liefert unter denselben Umständen Methyljodid und die Verbindung $C_7H_8O_2$, welche homolog mit Brenzcatechin ist.

Isomer mit Brenzcatechin sind das Resorcin, ein Zersetzungsproduct mehrerer Gummiharze durch schmelzendes Aetzkali, sowie das Hydrochinon, eine Verbindung, welche bei trockner Destillation Chinasäure sowie durch Zusammenschmelzen von Jodphenol mit Aetzkali erhalten wird. Die Isomerie dieser drei Verbindungen findet darin ihre Erklärung, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten des Benzolkerns befinden. Im Hydrochinon sind dieselben mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in Verbindung, durch Oxidation geht dasselbe leicht in Chinon, $C_6H_4O_2$, über:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + O = C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases}> + H_2O.$$

Das Chinon bildet goldgelbe Nadeln, welche erstickend, dem Jod ähnlich riechen; das Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Chinon, Phenol und viele andere aromatische Verbindungen; es bildet kleine goldgelbe Schuppen und ist eine sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen wird.

Toluol, $C_6H_5CH_3$. Ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid wird von Natrium heftig angegriffen und es entsteht Methylbenzol:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Das Methylbenzol oder Toluol kommt mit Benzol im Steinkohlentheer vor und findet sich ausserdem in den Destillationsproducten von Holz, Harzen und anderen Substanzen; es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt.

Durch Einwirkung oxidirender Substanzen erzeugt das Toluol Benzoësäure; Chlor verwandelt es in der Kälte in Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$. Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4NO_2CH_3$, ein dem Nitrobenzol sehr ähnlicher Körper, übergeführt; beim Kochen entsteht das feste Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$. Nitrotoluol giebt mit Reductionsmitteln behandelt Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4NH_2CH_3$, eine krystallinische Substanz, deren Salze schön krystallisiren. Das Toluidin schmilzt bei 40,5° und siedet bei 198°.

Cressol, C_6H_4OH,CH_3. Diese dem Phenol sehr ähnliche Substanz findet sich im schweren Steinkohlentheeröl und im echten Kreosot. Die käufliche Carbolsäure ist ein Gemisch von Phenol und Cressol. Das Cressol siedet bei 203°.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$. Die Salze dieser Base sind der im Handel unter dem Namen Anilinroth oder Fuchsin vorkommende, prachtvoll rothe Farbstoff. Man erhält dasselbe durch Oxidation eines Gemisches von Anilin und Toluidin, welches man mit Arsensäure erhitzt; ausser Arsensäure können auch viele andere, leicht reducirbare Metallverbindungen dazu verwendet werden:

$$C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{19}N_3 + 3H_2O.$$

Die Salze des Rosanilins erscheinen im auffallenden Lichte grün, metallglänzend, im durchfallenden Lichte roth; sie lösen sich in Weingeist mit prachtvoll rother Farbe. Setzt man zu dieser Auflösung Kalilauge oder Ammoniak, so verschwindet die Farbe; das freie Rosanilin ist ein farbloser Körper, und nur seine Salze sind gefärbt, die Farbe erscheint deshalb wieder auf Zusatz einer Säure. Das Rosanilin nimmt, mit reducirenden Substanzen behandelt, 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$, eine Base, deren Salze farblos sind, und sich leicht durch Oxidation wieder in Rosanilinsalze verwandeln.

Im Rosanilin lassen sich leicht drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzen. Die Salze dieser Basen haben eine prachtvoll blauviolette Farbe und finden in der Färberei Ver-

wendung, namentlich die des Triäthylrosanilins, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$, das den Namen Hoffmann's Violett führt.

Erhitzt man Rosanilin mit Anilin, so erhält man das Anilinblau oder Rosanilin, in welchem drei Wasserstoffatome durch Phenyl, C_6H_5, ersetzt sind:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + 3NH_3.$$

Der unter dem Namen Anilingrün bekannte prachtvolle Farbstoff wird durch Einwirkung von Aldehyd und Natriumhyposulfit auf Rosanilinsalze erhalten; seine Zusammensetzung ist bis jetzt nicht bekannt. Derselbe oder ein ihm sehr ähnlicher Farbstoff bildet sich neben Anilinviolett beim Erhitzen von Rosanilin mit den Alkoholjodiden.

Benzylverbindungen.

Wenn Chlor in der Kälte auf Toluol einwirkt, so bildet sich Chlortoluol, indem das Chlor Wasserstoff in dem Benzolreste ersetzt; leitet man aber Chlor in kochendes Toluol, so tritt dasselbe an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl, und es entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann. Erhitzt man es z. B. mit Ammoniak, so erhält man das Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, welches eine starke Aminbase ist; mit Essigsäure und Kaliumacetat erhitzt, bildet sich Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\CH_3O\end{matrix}\right\}O$.

Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; man stellt denselben am besten aus Bittermandelöl (dem Aldehyd dieser Reihe) dar, welches man mit Natriumamalgam und Wasser behandelt.

Benzoylaldehyd, C_6H_5COH (Bittermandelöl). Durch Oxidation verwandelt sich Benzylalkohol in Benzoylaldehyd, dieselbe Substanz, welche durch Zersetzung des Amygdalins entsteht. Das Bittermandelöl erhält man am besten durch Destillation der vom fetten Oele befreiten bitteren Mandeln mit Wasser. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet; das im Handel vorkommende enthält Blausäure und ist deshalb giftig.

Das Bittermandelöl entsteht ferner, wenn man ein Gemisch

eines Formates und Benzoats destillirt; eine Bildungsweise, welche ganz analog der des Acetylaldehyds ist.

Der Luft ausgesetzt oder mit oxidirenden Körpern behandelt geht es in Benzoësäure über.

Benzoësäure, $C_6H_5CO_2H$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen, namentlich im Benzoëharz, und im Harn der Grasfresser. Sie entsteht bei der Oxidation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch erhält man die Benzoësäure aus Benzol, wenn man zu Monojodbenzol Natrium fügt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5J + Na_2 + CO_2 = C_6H_5CO_2Na + NaJ.$$

Aus Anilin erhält man dieselbe, indem man es mit Oxalsäure rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, wobei Formanilid, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right.$, überdestillirt:

$$C_6H_5NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5NHCHO + H_2O + CO_2.$$

Wird diese Verbindung mit starker Salzsäure destillirt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in das Benzonitril, C_6H_5CN, welches mit Kalilauge gekocht Benzoësäure giebt.

Aus Benzoëharz erhält man die Säure durch Sublimation. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, glänzenden Blättern; sie schmilzt bei 121° und siedet bei 250°; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferridbenzoat.

Von starker Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoësäure, Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet.

Benzoylchlorid, C_6H_5COCl. Eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure oder durch Erhitzen von Benzol und Carbonylchlorid erhält:

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + ClH.$$

Mit Wasser zerfällt dieselbe, ähnlich wie alle Säurechloride, in Salzsäure und Benzoësäure.

Benzoylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine feste, krystallinische Substanz, welche man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Bariumdioxid erhält; beim Erhitzen verpufft dieselbe heftig wie Acetylperoxid.

Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Benzoylchlorid auf Kaliumbenzoat einwirkt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\K\end{matrix}\right\}O + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O + KCl.$$

Es ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und bei 310° siedet. Erhitzt man Acetylchlorid mit Kaliumbenzoat, so erhält man das gemischte Anhydrid $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$.

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$. Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Dieselbe bildet säulenförmige Krystalle, die sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind; erhitzt man die Hippursäure mit Säuren oder Alkalien, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll. Umgekehrt lässt sich die Hippursäure aus Benzoësäure künstlich darstellen, wenn man Glycocollzink mit Benzoylchlorid erhitzt. Die Hippursäure ist demnach Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Benzoyl, C_6H_5CO, ersetzt ist:

Glycocoll

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right\}N$$

Hippursäure

$$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5CO\\CH_2\\CO_2H\end{matrix}\right\}N.$$

Benzoësäure wird beim Durchgang durch den menschlichen und thierischen Körper vollständig in Hippursäure verwandelt und als solche im Urin ausgeschieden.

Salicylverbindungen.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich enge an die Benzyl- und Benzoylverbindungen an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle eines Atomes Wasserstoff im Benzolreste die Gruppe OH enthalten; sie leiten sich daher vom Phenol auf dieselbe Weise ab, wie die Benzylverbindungen von Benzol.

Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$. Das flüchtige Oel der Blüthen von *Spiraea ulmaria* und anderer Spiraeaarten besteht hauptsächlich aus diesem Aldehyd; derselbe bildet sich bei der Oxidation des Salicins oder vielmehr des daraus durch Einwirkung von Säuren entstehenden Saligenins, $C_7H_8O_4$. Salicylaldehyd verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Saligenin, welches demnach der Alkohol der Reihe ist, und in naher Beziehung zu Benzylalkohol sowohl, als zu Cressol steht:

Benzylalkohol	Cressol	Saligenin
$C_6H_5\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\Big\}O$	$C_6H_4(OH)CH_3$	$C_6H_4(OH)\begin{matrix}CH_2\\H\end{matrix}\Big\}O$.

Durch Oxidation geht der Salicylaldehyd in Salicylsäure über.

Salicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$. Diese Säure findet sich neben ihrem Aldehyd in verschiedenen Spiraeaarten und entsteht durch Oxidation von Salicin u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn man Natrium in Phenol einträgt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases}.$$

Die Salicylsäure krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen, beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxid und Phenol. Die Salicylsäure ist einbasisch, da sie die Gruppe Carboxyl nur einmal enthält; auf der anderen Seite aber verhält sich diese Säure als Phenol, ähnlich wie die Milchsäure halb Alkohol und halb Säure ist, und der Wasserstoff des Hydroxyls kann, wie im Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden. Das ätherische Oel von *Gaultheria procumbens* besteht aus dem Methyläther dieser Säure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2CH_3\end{cases}$.

Gallussäure, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$. Die Bildung dieser Säure aus Tannin wurde oben schon erwähnt; dieselbe bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt:

$$C_6H_2J_2(OH)CO_2H + 2KOH = 2KJ + C_6H_2(OH)_3CO_2H.$$

Dieselbe ist demnach Salicylsäure, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt sind; beim Erhitzen zerfällt dieselbe in Kohlendioxid und Trihydroxylbenzol oder Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3$.

Cumarin, $C_6H_3 \begin{cases} CO \\ C_2H_3O \end{cases}$. Diese Verbindung, welche in weissen Krystallen auftritt, findet sich im Waldmeister, den Tonkabohnen, verschiedenen Steinkleearten und anderen Pflanzen und ertheilt denselben ihren angenehmen Geruch. Künstlich erhält man dasselbe, wenn man Essigsäureanhydrid auf die Kaliumverbindung des Salicylaldehyds einwirken lässt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + C_6H_4 \begin{cases} COH \\ OK \end{cases} = C_6H_3 \begin{cases} CO \\ C_2H_3O \end{cases} + C_2H_3KO_2 + H_2O.$$

Die beiden Kohlenwasserstoffe Xylol und Cumol finden sich ebenfalls im Steinkohlentheer; synthetisch erhält man dieselben auf ähnliche Weise wie Toluol. Die Derivate derselben haben die grösste Aehnlichkeit mit denen von Benzol und Toluol; das Römisch-Camillenöl enthält neben Cuminaldehyd den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$; durch Oxidation wird derselbe in Terephtalsäure verwandelt; da derselbe von Diäthylbenzol verschieden ist, so muss er Methylpropylbenzol, $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$, sein.

Indigo. Dieser wichtige Farbstoff wird aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten, gewonnen; dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen; es tritt Gährung ein, und man erhält eine gelbe Lösung, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Der färbende Bestandtheil im Indigo ist das Indigotin oder Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, das man durch Sublimation des käuflichen Indigos in kleinen kupferglänzenden Krystallen erhält. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; von rauchender Schwefelsäure wird es zu einer tiefblau gefärbten Flüssigkeit gelöst. In Gegenwart reducirender Körper löst sich Indigo in alkalischen Flüssigkeiten auf; diese Lösung ist farblos und enthält Indigoweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Man benutzt diese Eigenschaft des Indigos in der Färberei zur Bereitung der Indigoküpe. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Thl. Indigo, 2 Thle. Eisenvitriol, 3 Thle. gelöschten Kalk mit 200 Thln. Wasser und lässt einige Zeit stehen. Das zu färbende Zeug wird in diese Lösung eingetaucht und dann an die Luft gehängt, wobei es sich echt blau färbt, indem das Indigoweiss durch Oxidation in Indigoblau übergeht, welches sich in den Fasern des Gewebes niederschlägt:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2.$$

Indigo mit Aetzkali geschmolzen geht in Salicylsäure über:

$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8H_2O = 2C_7H_6O_3 + 2CO_2 + 4H_2 + 2NH_3$.

Durch gemässigte Oxidation verwandelt sich das Indigoblau in Isatin, $C_8H_5NO_2$, eine in grossen gelben Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit Aetzkali destillirt Anilin giebt:

$$C_8H_5NO_2 + 4KOH = C_6H_7N + 2(K_2CO_3) + H_2.$$

Wird Indigblau mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es ebenfalls zu Indigweiss reducirt, welches dann durch weitere Reduction in eine gelbe Verbindung übergeht, welche mit Zinkstaub und Wasser erhitzt, sich in Indol, C_8H_7N, verwandelt. Das Indol ist ein krystallinischer Körper, der bei hoher Temperatur unzersetzt destillirt und einen unangenehmen Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet die Muttersubstanz des Indigoblaus und seiner Abkömmlinge; wie die Bildung von Anilin und Salicylsäure zeigt, enthalten dieselben die Kohlenstoffgruppe des Benzols und die folgenden Formeln geben die Constitution derselben:

$C_6H_4 . C_2H_3N$ . . . . . Indol

$C_6H_3(OH) . C_2OHN$ . . . . Isatin

$\left.\begin{matrix}C_6H_4 . C_2HN\\C_6H_4 . C_2HN\end{matrix}\right\}O_2$ . . . . . Indigoblau

$\left.\begin{matrix}C_6H_4 . C_2H(OH)N\\C_6H_4 . C_2H_2N\end{matrix}\right\}O$ . . . Indigoweiss.

Zimmtgruppe.

Styrol oder Cinnamol, C_8H_8. Dieser Kohlenwasserstoff ist im flüssigen Storax enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser erhalten. Styrol entsteht ferner neben Benzol, wenn man Acetylen einer hohen Temperatur aussetzt:

$$4C_2H_2 = C_8H_8.$$

Das Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche ähnlich wie Benzol riecht und bei 146° siedet. Durch wässerige Chromsäure wird dasselbe zu Benzoësäure oxidirt; man kann dasselbe daher als Benzol betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe C_2H_3 ersetzt ist. Wie das Benzol entstehen aus demselben leicht Chlor- und Bromsubstitutionsproducte und Nitroderivate.

Zimmtalkohol, $\left.\begin{matrix}C_9H_9\\H\end{matrix}\right\}O$. Der flüssige Storax und der